



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/39727 (43) Date de publication internationale: 30 octobre 1997 (30.10.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00650 (22) Date de dépôt international: 11 avril 1997 (11.04.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/05252 25 avril 1996 (25.04.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RONDEAU, Christine [FR/FR]; 10 bis, rue de Verdun, F-78500 Sartrouville (FR). ZEMORI, Nicole [FR/FR]; 41, rue de l'Égalité, F-93260 Les Lilas (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR DYEING KERATIN FIBRES WITH OXIDATION DYE PRECURSORS AND DIRECT POWDER DYES (54) Titre: PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC DES PRECURSEURS DE COLORANTS D'OXYDATION ET DES COLORANTS DIRECTS EN POUDRE (57) Abstract A method for dyeing keratin fibres, particularly human keratin fibres, and more particularly hair, is disclosed. It is characterised by the fact that when it is used, an extemporaneous mixture is applied on the keratin fibres of a composition (A) containing one or more oxidation dye precursors and optionally one or more couplers, of a composition (B), in powder form, containing one or more direct dyes, preferably cationic, optionally dispersed in an organic pulverulent excipient and/or a mineral pulverulent excipient, and a composition (C) containing one or more oxidizing agents. The invention also features a ready-to-use composition of three components (A), (B), and (C) stored separately and mixed at the time of use to be applied on keratin fibres. (57) Abrégé L'invention concerne un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange extemporané: d'une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, d'une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, de préférence cationique, éventuellement dispersé dans un excipient pulvérulent organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et d'une composition (C) contenant au moins un agent oxydant. L'invention a également pour objet une composition prête à l'emploi à trois composants (A), (B) et (C), stockés de façon séparée et mélangés au moment de l'emploi, pour l'application sur les fibres kératiniques.		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NI	Ni	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC DES
PRECURSEURS DE COLORANTS D'OXYDATION ET DES COLORANTS
DIRECTS EN POUDRE**

5

L'invention concerne un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange extemporané : d'une composition (A) contenant au moins
10 un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, d'une composition (B), en poudre, contenant au moins un colorant direct, et d'une composition (C) contenant au moins un agent oxydant.

L'utilisation de précurseurs de colorants d'oxydation est largement répandue
15 dans le domaine de la coloration capillaire. Cette classe de colorants comprend des composés initialement peu ou pas colorés appelés couramment "bases d'oxydation", qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation
20 oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, appelés couramment "coupleurs", et généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation.

25 La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Pour varier encore les nuances obtenues et leur donner du reflet, il est bien
30 connu également, d'utiliser en association avec des précurseurs de colorants

THIS PAGE BLANK (USPTO)

d'oxydation et des coupleurs, des colorants directs, c'est-à-dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

Cependant l'utilisation classique, c'est-à-dire dans une même composition tinctoriale, des précurseurs de colorants d'oxydation et des colorants directs, 5 comme, en particulier la plupart des nitrés benzéniques, est limitée, par le fait que ces colorants directs sont particulièrement réactifs vis-à-vis des agents réducteurs qu'il faut ajouter généralement dans les compositions contenant des précurseurs de colorants d'oxydation pour empêcher l'oxydation prématurée 10 desdits précurseurs avant le moment choisi pour le développement de la coloration sur le cheveu, par exemple au cours du stockage.

Cette réactivité vis-à-vis des réducteurs se traduit par une perte progressive ou une modification du pouvoir tinctorial des colorants directs au cours du 15 stockage des compositions tinctoriales avant leur utilisation.

En outre, l'utilisation classique des colorants directs est limitée en concentration dans la composition pour des raisons de solubilité desdits colorants dans le support de teinture. Il en résulte que la puissance tinctoriale des compositions 20 obtenues est souvent limitée.

Pour pallier à ces inconvénients, la demanderesse a effectué de nombreuses recherches sur la question, et vient maintenant de découvrir, de manière 25 surprenante, qu'il est possible d'utiliser des colorants directs à des concentrations plus élevées que dans l'art antérieur, et d'obtenir des teintures puissantes, présentant en outre une bonne résistance vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries, et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes), en utilisant au moment de l'emploi, un 30 mélange extemporané de trois composants (A), (B), (C), préalablement conditionnés séparément, dans lesquels (A) contient le précurseur de colorant

THIS PAGE BLANK (USPTO)

d'oxydation et éventuellement le coupleur, (B) contient le colorant direct, en poudre, ou dispersé dans un excipient organique et/ou un excipient pulvérulent minéral sous forme de poudre, et (C), l'agent oxydant.

5 Cette invention permet également de mieux conserver le pouvoir tinctorial des compositions.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

10 La présente invention a ainsi pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange extemporané de trois compositions (A), (B), et (C) suivantes :

- 15 - une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié pour la teinture,
- une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, éventuellement dispersé dans un excipient pulvérulent organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et,
- 20 - une composition (C) contenant au moins un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

L'invention a également pour objet une composition, prête à l'emploi, à trois composants (A), (B) et (C), stockés de façon séparée et mélangés au moment
25 de l'emploi, pour l'application sur les fibres kératiniques.

Un autre objet de l'invention concerne des dispositifs à plusieurs compartiments ou "kits", pour la teinture des fibres kératiniques, caractérisés par le fait qu'ils comportent au moins trois compartiments, dont l'un d'eux renferme une
30 composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié pour la

THIS PAGE BLANK (USPTO)

teinture, un deuxième une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, en poudre, ou dispersé dans un excipient pulvérulent organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et un troisième une composition (C) contenant au moins un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

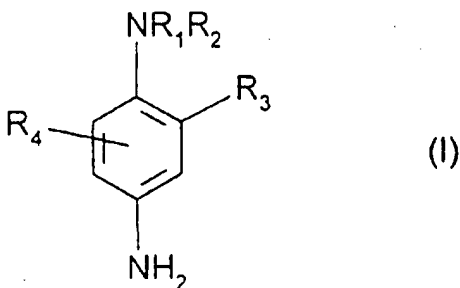
10

Les précurseurs de colorants d'oxydation utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des ortho- ou paraphénylènediamines, des bis-phénylalkylènediamines, des ortho- ou paraaminophénols, ou encore des bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

15

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

20



dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4).

25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 .

R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxycarboxy en C_1-C_4 .

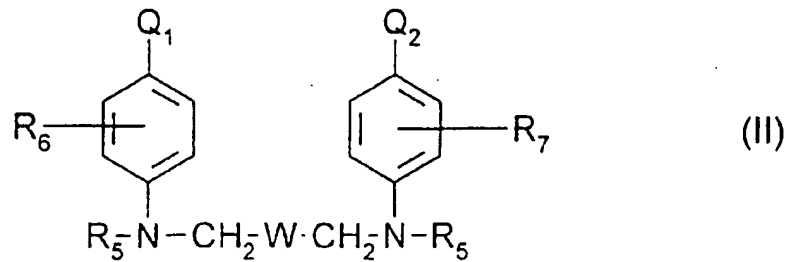
R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Dans la formule (I) ci-dessus, et lorsque R_3 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_1 et R_2 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_3 est de préférence identique à R_4 , et lorsque R_3 représente un atome d'halogène, alors R_1 , R_2 et R_4 représentent de préférence un atome d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-(β -hydroxyéthoxy) paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-(β -méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

THIS PAGE BLANK (USPTO)



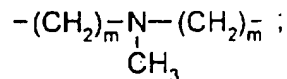
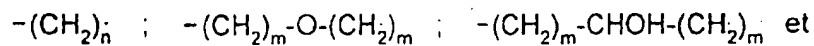
dans laquelle :

Q_1 et Q_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_8 dans lequel R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

- 5 R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué.

R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

- 10 W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

15

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

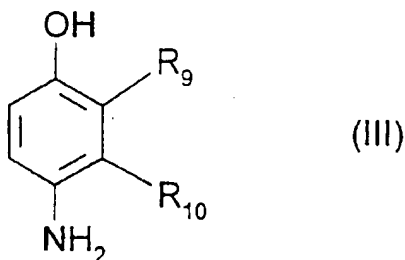
20 N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

5

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 .

15 R_{10} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_9 ou R_{10} représente un atome d'hydrogène.

20

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthylaminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB-1 026 978 et GB-1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE-2 359 399 ou japonais JP-88-169 571 et JP-91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3 843 892, DE-4 133 957 et demandes de brevet WO-94/08969 et WO-94/08970 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition (A), et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6% en poids environ.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est à dire des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, et des coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les
5 dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le
10 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le 1,3-bis-[(4-aminophényl) (2-hydroxyéthyl)-amino]-2-propanol, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole,
15 le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H-3-méthyl pyrazole-5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à
20 10 % en poids environ du poids total de la composition (A), et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les
25 bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition (A) contient en outre et classiquement des agents réducteurs pour empêcher l'oxydation prématurée des précurseurs de colorants d'oxydation; lesdits réducteurs sont notamment et de manière connue, le
30 bisulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique et leurs sels. Il sont présents dans une proportion allant d'environ 0,05 à 3 % en poids et de

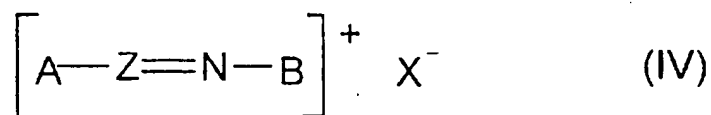
THIS PAGE BLANK (USPTO)

préférence 0,1 à 1,5% en poids environ par rapport au poids total de la composition (A).

Les colorants directs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention
 5 sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture directe, et
 notamment, des colorants nitrés benzéniques, comme les
 nitrophénylènediamines, les nitrodiphénylamine, les nitroanilines, les éthers de
 phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants
 anthraquinoniques, mono- ou di-azoïques, aziniques, acridiniques et
 10 xanthéniques, ou encore des colorants métallifères.

Cependant, selon l'invention, on préfère plus particulièrement utiliser des
 colorants directs cationiques.

15 Parmi ceux-ci, on peut citer avantageusement le chlorure de 3-[(4-amino-6-
 bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphtalényl)-amino]-N,N,N-
 triméthyl-benzénaminium (dénommé Basic Blue 99 dans le Color Index), ainsi
 que les colorants directs cationiques qui comportent un atome d'azote
 quaternisé éventuellement délocalisable et une liaison $-Z=N-$, dans laquelle Z
 20 désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$, et notamment ceux répondant
 à la formule (IV) suivante :



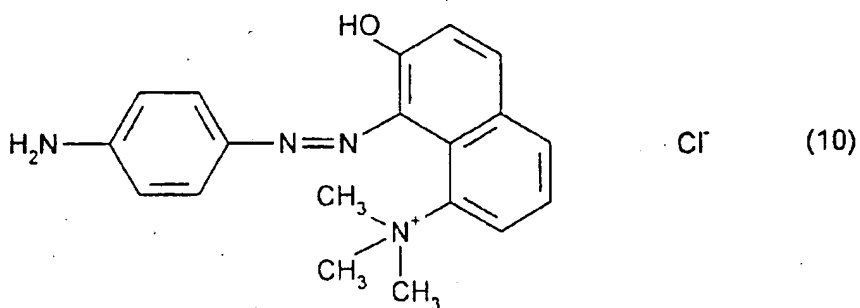
dans laquelle, Z désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$, A et B
 25 désignent des groupements aromatiques benzéniques ou hétérocycliques
 éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs atomes
 d'halogène ou par un ou plusieurs radicaux tels que $NR_{11}R_{12}$, ou OR_{11} , dans
 lesquels R_{11} et R_{12} , simultanément ou indépendamment l'un de l'autre,
 représentent l'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 , un radical hydroxyalkyle

THIS PAGE BLANK (USPTO)

en C₁-C₄, ou un radical phényle, X⁻ désigne un anion de préférence chlorure ou méthyl sulfate, la charge cationique étant portée par l'un des substituants du cycle A et/ou du cycle B.

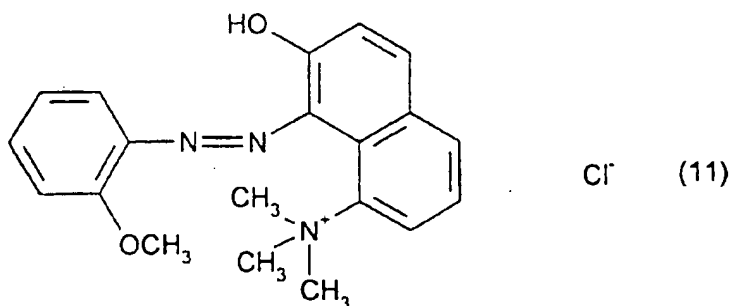
- 5 Ces composés de formule (IV) sont par exemple décrits et préparés dans les demandes de brevets internationales WO-95/01772 et WO-95/15144 de la société CIBA-GEIGY.

Parmi les composés de formule (IV), on peut par exemple citer les composés
10 de formules (10) à (14) suivantes :



i.e. le chlorure de 4-amino-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène ;

15

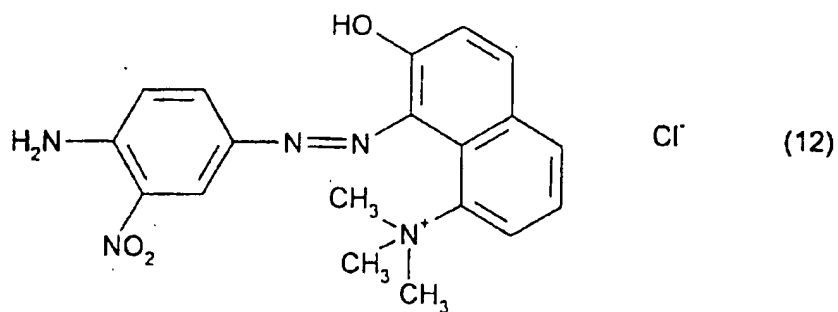


i.e. le chlorure de 2-méthoxy-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène ;

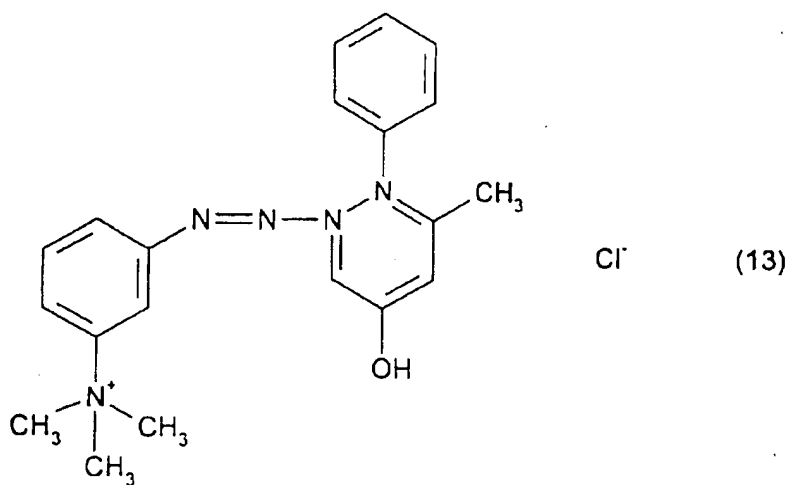
20

THIS PAGE BLANK (USPTO)

12

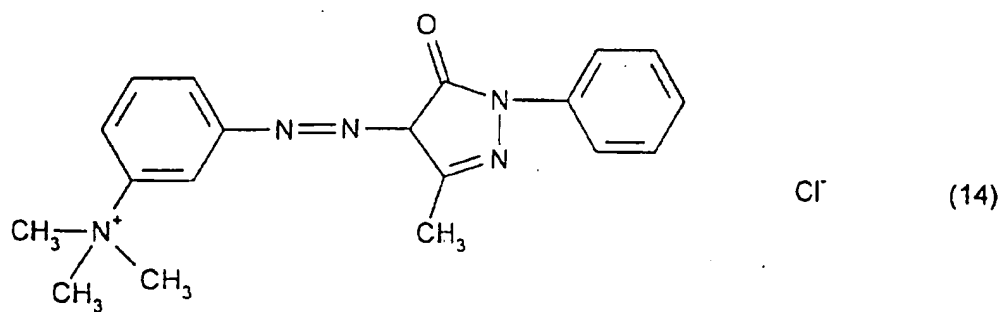


i.e. le chlorure de 4-amino-3-nitro-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène,



5

i.e. le chlorure de 3-triméthylammonio-phényl-azo-N-phényl-3-méthyl-5-hydroxy-pyridazine ;



10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

i.e. le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)-azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium.

Les colorants directs représentent de préférence 0,1 à 100 % en poids environ
5 du poids total de la composition (B) et plus avantageusement encore environ 1 à 50 % en poids.

Dans la composition (C), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins,
10 les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

La composition oxydante (C) est avantageusement constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène dont le titre peut varier, plus particulièrement,
15 d'environ 5 à 40 volumes.

Le milieu des compositions (A) et éventuellement (C), approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, et plus
20 particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, l'éthylèneglycol et ses éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le
25 dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Les compositions (A) et (C) peuvent encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

tels que des tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques ou leurs mélanges, des épaississants, et divers adjuvants usuels comme des séquestrants, des agents de conditionnement du cheveu, des conservateurs, des opacifiants, etc...

5

Dans la composition (B) en poudre, le colorant direct peut constituer à lui-seul toute la composition, ou être dispersé au sein d'un excipient, en poudre, de nature organique et/ou de nature minérale. Cette poudre présente de préférence une taille de particules inférieure à 350 µm.

10 L'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés ou non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois, ou les gommés végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).

15 L'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices.

Un excipient avantageusement préféré est constitué par de la sciure de bois.

20 La composition (B), en poudre, peut encore contenir des liants ou produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids environ du poids total de ladite composition.

Ces liants sont de préférence des huiles ou corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

25 La composition (B), en poudre, peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...

30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés

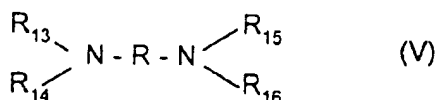
THIS PAGE BLANK (USPTO)

avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 5 Les quantités relatives des compositions (A), (B) et (C), dans le procédé de teinture selon la présente invention, vont de préférence, et exprimées en parties en poids, d'environ 1 / 0,010 / 0,5, à 1 / 1 / 4 et encore plus préférentiellement de 1 / 0,05 / 0,5 à 1 / 0,5 / 2.
- 10 Le pH de la composition tinctoriale prête à l'emploi, à trois composants (A), (B) et (C), conforme à l'invention, qui est appliquée sur les fibres, est généralement compris entre 3 et 12. Il est de préférence compris entre les valeurs 8,5 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres
- 15 kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de

20 potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆,

25 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

- Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer un
- 5 mélange, réalisé extemporanément au moment de l'emploi à partir des trois composants (A), (B) et (C) décrits ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à le laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au
- 10 shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXEMPLESEXEMPLE 1

5	<u>Composition (A) :</u>	
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69 g M.A.
	- Acide oléique	3,0 g
10	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7,0 g
	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A.	3,0 g M.A.
	- Alcool oléique	5,0 g
15	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
	- Propylèneglycol	3,5 g
	- Alcool éthylique	7,0 g
	- Monobutyléther de diéthylèneglycol	0,5 g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
20	- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455 g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Paraphénylènediamine	0,35 g
	- 1,3-dihydroxybenzène	0,4 g
	- 3-amino phénol	0,03 g
25	- 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl	0,012 g
	- 1,3-bis-[(4-aminophényl)(2-hydroxyéthyl)-amino]-2-propanol, 4HCl	0,037 g
	- 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène	0,2 g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.
	- Parfum, conservateur	q.s.
30	- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,0 g
	- Eau déminéralisée	q.s.p. 100 g

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Composition (B) :

	- Colorant direct cationique de formule (11), en poudre	20	g
	- Huile de paraffine	3	g
5	- Polymère cationique en poudre (Merquat 280 Dry de Calgon)	10	g
	- Sciure de bois q.s.p.	100	g

Composition (C) :

10	- Peroxyde d'hydrogène à 20 volumes	100	g
----	-------------------------------------	-----	---

Au moment de l'emploi, on a mélangé 1 partie en poids de la composition (A) avec 0,1 partie en poids de la composition (B) et 1 partie en poids de la composition (C).

15 Le pH de la composition résultante était de 9,8.

On a alors appliqué cette composition sur des mèches de cheveux gris naturels ou permanentés à 90% de blancs. Après 30 minutes de pose, rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été

20 teintées dans une nuance blond foncé rouge, ayant une résistance satisfaisante vis-à-vis des agents atmosphériques, de la transpiration, et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

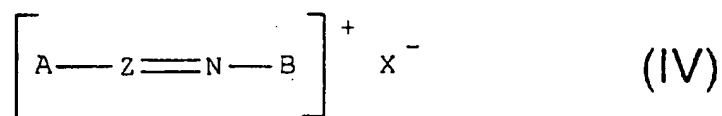
REVENDICATIONS

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres
kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on
5 applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange
extemporané de 3 compositions (A), (B), et (C) suivantes :
 - une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant
d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié
pour la teinture,
 - 10 - une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un
colorant direct, éventuellement dispersé dans un excipient pulvérulent
organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et,
 - une composition (C) contenant au moins un agent oxydant dans un milieu
approprié pour la teinture.
- 15 2. Procédé de teinture selon la revendication 1, caractérisé par le fait que
dans la composition (B) en poudre, le colorant direct est choisi parmi les
colorants nitrés benzéniques, les nitropyridines, les colorants
anthraquinoniques, les colorants mono- ou di-azoïques, aziniques, acridiniques
20 et xanthéniques, ou encore les colorants métallifères.
3. Procédé de teinture selon la revendication 1, caractérisé par le fait que,
dans la composition (B) en poudre, le colorant direct est un colorant cationique.
- 25 4. Procédé de teinture selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le
colorant est le chlorure de 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-
5-oxo-2-naphtalényl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium.
5. Procédé de teinture selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le
30 colorant comporte un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et

THIS PAGE BLANK (USPIC,

une liaison $-Z=N-$, dans laquelle Z désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$.

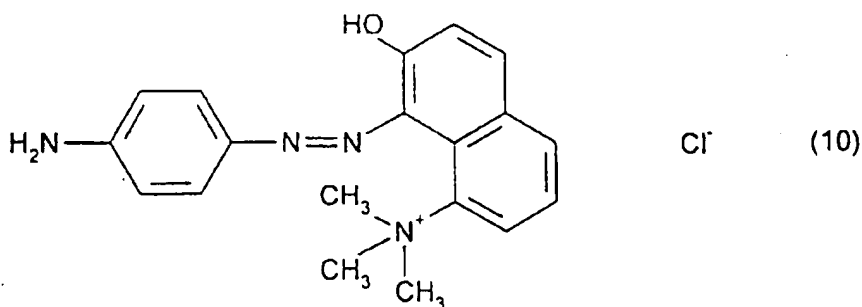
6. Procédé de teinture selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le colorant est un composé de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- Z désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$, A et B désignent des groupements aromatiques benzéniques ou hétérocycliques éventuellement substitués, X^- désigne un anion, la charge cationique étant portée par l'un des substituants du cycle A et/ou du cycle B.

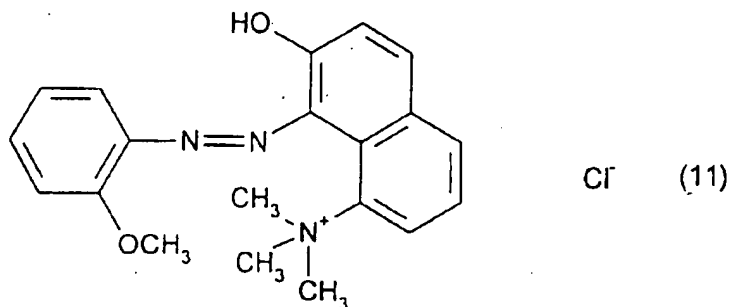
7. Procédé de teinture selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le colorant est un composé choisi parmi les formules (10) à (14) suivantes :



i.e. le chlorure de 4-amino-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène ;

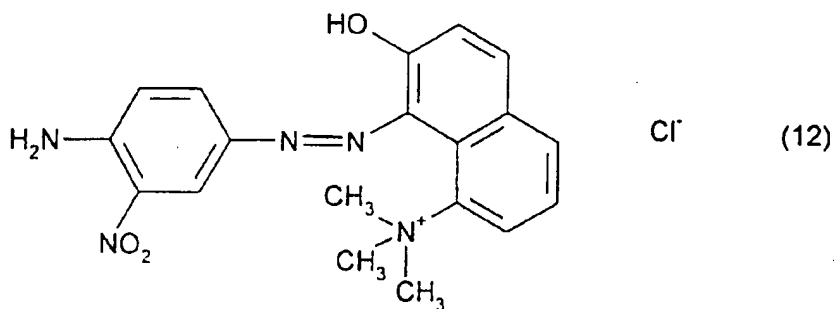
THIS PAGE BLANK (USPTO)

21

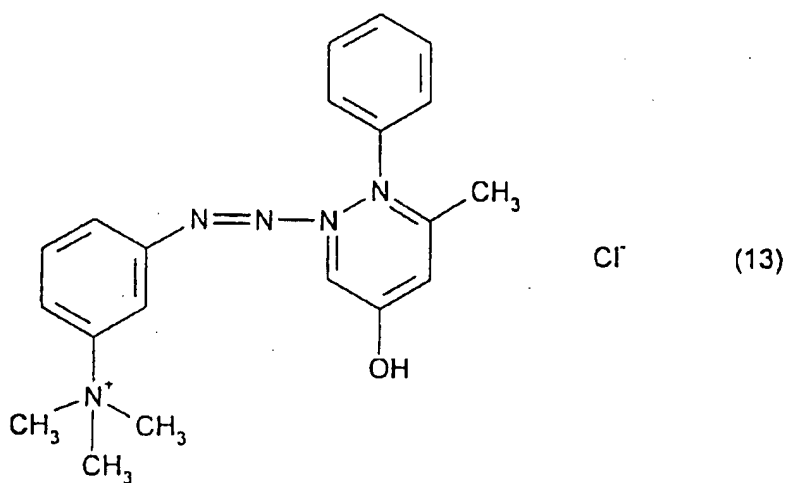


i.e. le chlorure de 2-méthoxy-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène ;

5



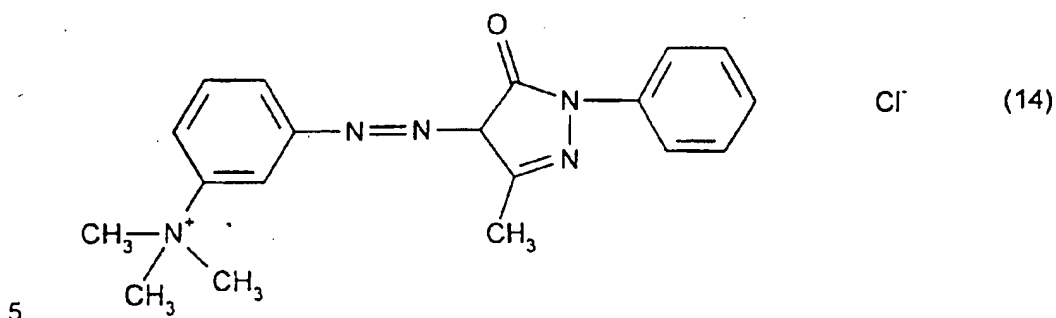
i.e. le chlorure de 4-amino-3-nitro-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène,



10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

i.e. le chlorure de 3-triméthylammonio-phényl-azo-N-phényl-3-méthyl-5-hydroxy-pyridazine,



i.e. le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)-azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium.

10 8. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (B) en poudre, le colorant direct est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 100 % en poids du poids total de ladite composition.

15 9. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les précurseurs de colorants d'oxydation sont choisis parmi les ortho- ou paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un
20 acide.

10. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les précurseurs de colorants d'oxydation sont présents dans des concentrations
25 allant de 0,0005 à 12 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les
5 métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
12. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les coupleurs
10 sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.
13. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les sels
15 d'addition avec un acide des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
14. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes, caractérisé par le fait que la composition (A) contient en outre au moins un agent réducteur.
15. Procédé de teinture selon revendication 14, caractérisé par le fait que dans la composition (A), l'agent réducteur est choisi parmi le bisulfite de
25 sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique et leurs sels, et est présent dans une concentration allant de 0,05 à 3 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.
16. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (C), l'agent

THIS PAGE BLANK (USPTO)

oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins et les persels.

17. Procédé de teinture selon la revendication 16, caractérisé par le fait que
5 l'agent oxydant est une solution de peroxyde d'hydrogène dont le titre varie de 5 à 40 volumes.

18. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (B) en poudre, le
10 colorant direct est dispersé dans un excipient pulvérulent de nature organique et/ou dans un excipient pulvérulent de nature minérale.

19. Procédé de teinture selon la revendication 18, caractérisé par le fait que l'excipient est constitué par de la sciure de bois.

20. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les quantités relatives des compositions (A), (B) et (C), exprimées en parties en poids, varient de 1 / 0,010 / 0,5 à
1 / 1 / 4.

21. Composition, prête à l'emploi, à trois composants (A), (B) et (C), définis par les revendications 1 à 20, stockés de façon séparée, et mélangés au moment de l'emploi, pour l'application sur les fibres kératiniques.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le pH de ladite composition varie de 3 à 12.

23. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kits", pour la teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins trois
30 compartiments, dont l'un d'eux renferme une composition (A) telle que définie dans les revendications 1, 9 à 15 et 20, contenant au moins un précurseur de

THIS PAGE BLANK (USPTO)

colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié pour la teinture, un deuxième une composition (B) telle que définie dans les revendications 1 à 8 et 18 à 20, sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, en poudre, ou dispersé dans un excipient pulvérulent
5 organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et un troisième une composition (C) telle que définie dans les revendications 1, 16, 17 et 20, contenant au moins un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/00650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 093 867 A (L'OREAL) 8 September 1982 see page 1, line 22 - line 37 see page 9, line 11 see page 9, line 61 - page 10, line 15 ---	1,2,9, 14,15
A	DE 38 14 685 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 1 September 1988 * the whole document * ---	1,2
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 January 1995 cited in the application see page 2, line 4 - page 4, line 19 ---	1,3,5,6
A	GB 2 192 645 A (L'OREAL) 20 January 1988 see page 3, line 29 - line 43 ---	23
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 1997

Date of mailing of the international search report

21. 08. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

McConnell, C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/00650

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 093 868 A (L'OREAL) 8 September 1982 -----	

1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No

PCT/FR 97/00650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2093867 A	08-09-82	LU 83177 A	10-09-82
		BE 892301 A	26-08-82
		CA 1180281 A	01-01-85
		CH 651202 A	13-09-85
		DE 3207036 A	16-09-82
		FR 2500749 A	03-09-82
		JP 1703519 C	14-10-92
		JP 3072604 B	19-11-91
		JP 57158717 A	30-09-82
		US 4602913 A	29-07-86
DE 3814685 A	01-09-88	FR 2630646 A	03-11-89
		GB 2217735 A,B	01-11-89
		JP 2049716 A	20-02-90
WO 9501772 A	19-01-95	AU 7344894 A	06-02-95
		CA 2142091 A	19-01-95
		CN 1111444 A	08-11-95
		EP 0658095 A	21-06-95
		JP 8501322 T	13-02-96
GB 2192645 A	20-01-88	LU 86521 A	02-02-88
		BE 1001000 A	06-06-89
		CA 1293452 A	24-12-91
		CH 672594 A	15-12-89
		DE 3723749 A	21-01-88
		FR 2601587 A	22-01-88
		JP 63033320 A	13-02-88
		US 4971596 A	20-11-90
GB 2093868 A	08-09-82	FR 2500748 A	03-09-82
		BE 892298 A	26-08-82
		CA 1179269 A	11-12-84
		CH 651470 A	30-09-85
		DE 3207037 A	16-09-82
		JP 57158716 A	30-09-82
		US 5447538 A	05-09-95

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 97/00650

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 093 867 A (L'OREAL) 8 Septembre 1982 voir page 1, ligne 22 - ligne 37 voir page 9, ligne 11 voir page 9, ligne 61 - page 10, ligne 15 ---	1,2,9, 14,15
A	DE 38 14 685 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 1 Septembre 1988 * DOCUMENT EN ENTIER *	1,2
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 Janvier 1995 cité dans la demande voir page 2, ligne 4 - page 4, ligne 19 ---	1,3,5,6
A	GB 2 192 645 A (L'OREAL) 20 Janvier 1988 voir page 3, ligne 29 - ligne 43 ---	23
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 Août 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

McConnell, C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. Internationale No
PCT/FR 97/00650

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 093 868 A (L'OREAL) 8 Septembre 1982 -----	

1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR 97/00650

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2093867 A	08-09-82	LU 83177 A	10-09-82
		BE 892301 A	26-08-82
		CA 1180281 A	01-01-85
		CH 651202 A	13-09-85
		DE 3207036 A	16-09-82
		FR 2500749 A	03-09-82
		JP 1703519 C	14-10-92
		JP 3072604 B	19-11-91
		JP 57158717 A	30-09-82
		US 4602913 A	29-07-86
DE 3814685 A	01-09-88	FR 2630646 A	03-11-89
		GB 2217735 A,B	01-11-89
		JP 2049716 A	20-02-90
WO 9501772 A	19-01-95	AU 7344894 A	06-02-95
		CA 2142091 A	19-01-95
		CN 1111444 A	08-11-95
		EP 0658095 A	21-06-95
		JP 8501322 T	13-02-96
GB 2192645 A	20-01-88	LU 86521 A	02-02-88
		BE 1001000 A	06-06-89
		CA 1293452 A	24-12-91
		CH 672594 A	15-12-89
		DE 3723749 A	21-01-88
		FR 2601587 A	22-01-88
		JP 63033320 A	13-02-88
		US 4971596 A	20-11-90
GB 2093868 A	08-09-82	FR 2500748 A	03-09-82
		BE 892298 A	26-08-82
		CA 1179269 A	11-12-84
		CH 651470 A	30-09-85
		DE 3207037 A	16-09-82
		JP 57158716 A	30-09-82
		US 5447538 A	05-09-95

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 35 624 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 35 624.9
㉑ Anmeldetag: 19. 10. 93
㉒ Offenlegungstag: 14. 6. 95

⑤① Int. Cl.⁶:
A 61 K 7/13
D 06 P 3/04
C 09 B 57/00
C 09 B 53/00
// D06P 3/14,3/30,
3/62,3/58,3/34,3/40,
3/24,3/70,3/52

DE 43 35 624 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Höffkes,
Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

⑤④ Chinonhaltige Mittel zum Färben keratinhaltiger Fasern

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben keratinhaltiger Fasern, die bestimmte Chinone in Kombination mit Aminosäuren, Oligopeptiden, Anilinderivaten, Phenolderivaten oder Benzoesäurederivaten enthalten.

DE 43 35 624 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 95 508 024/6

9/33

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben keratinhaltiger Fasern, die bestimmte Chinone in Kombination mit Aminosäuren, Oligopeptiden, Anilinderivaten, Phenolderivaten oder Benzoessäurederivaten enthalten.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch unter dem Einfluß von starken Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was häufig Schädigungen der Faser zur Folge hat. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

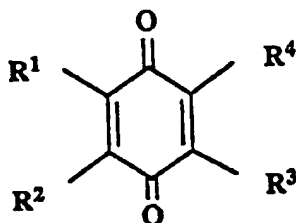
Färbemittel auf Basis von Chinonen, bei denen auf den Einsatz von zusätzlichen Oxidationsmitteln verzichtet werden kann, stellen hier eine Alternative dar. Aus der deutschen Patentschrift DE 32 44 454 ist die Verwendung von 1,2-Naphthochinonsulfonsäure als Haarfärbemittel bekannt. Die europäischen Offenlegungsschriften EP 0 376 776 A2 und EP 0 460 996 A1 offenbaren Haarfärbemittel, die neben bestimmten Chinonen Hydroxy- bzw. Aminoindole enthalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich bestimmte Chinone auch in Kombination mit Aminosäuren, Oligopeptiden, Anilinderivaten, Phenolderivaten und Benzoessäurederivaten hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen, wobei Ausfärbungen von gelb, orange, braun, violett-schwarz, blauschwarz bis zu tiefschwarz erhalten werden.

Als keratinhaltige Fasern kommen dabei z. B. Wolle, Pelze, Felle und menschliche Haare in Betracht. Die unten näher bezeichneten Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

— ein Chinon der Formel I



(I)

- in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoffatome, Halogenatome, C_1-C_4 -Alkyl-, C_1-C_4 -Alkoxy-, Hydroxy-, Nitro- oder gegebenenfalls mit C_1-C_4 -Alkyl oder C_2-C_4 -Hydroxyalkyl substituierte Aminogruppen darstellen, wobei aber mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 für eine Hydroxygruppe oder ein Halogenatom steht, und R^3 und R^4 gemeinsam auch für einen gegebenenfalls mit Halogenatomen, C_1-C_4 -Alkyl-, Amino- oder Hydroxygruppen substituierten annellierten aromatischen Ring stehen können,
- mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid
- und einen wasserhaltigen Träger.

Geeignete Chinone sind z. B. 2-Hydroxybenzochinon, 2-Hydroxy-5-chlor, 2,4-Dichlor-, 2,3,5-Trichlor-, 2-Hydroxy-5-methyl-, 2,5-Dimethyl-3-hydroxy-, 2,3-, 2,5-Dihydroxy-, 2,3,5,6-Tetrahydroxy-, 2,5-Dianilino-3,6-dichlor-, 2,5-Bis-(4-methoxyanilino)-3,6-dichlorbenzochinon, Chloranil, Chloranilsäure, Nitranilsäure, 2-Hydroxy-, 2,3-, 2,5-Dihydroxy-, 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der hydroxysubstituierten Verbindungen.

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z. B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z. B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizen gluten oder Mandelprotein zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden, z. B. Tyrosin, Histidin, Phenylalanin, DOPA, Arginin und Tryptophan. Geeignete Oligopeptide sind alle aus natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren aufgebauten Oligopeptide. Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z. B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizen gluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere mensch-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

lichen Haaren, enthaltend

- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein Anilinderivat
- und einen wasserhaltigen Träger.

5

Geeignete Anilinderivate sind die ein- und mehrfach durch niedere C₁₋₄-Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxy-, Acyloxygruppen, Carboxyl-, Carboxylat-, Sulfo-, Sulfonat-, Amino- oder Aminoalkylgruppen substituierten Anilinderivate, wobei Aminofunktionen durch niederes C₁₋₄-Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl oder Carboxyalkyl substituiert sein können, z. B. 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -anisol, -phenethol, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 4-Methylamino-, 3-, 4-Dimethylamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-6-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 2-Methyl-5-amino-6-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylelessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-3,6-naphthalindisulfonsäure-dinatriumsalz, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, 4,4'-Diamino-diphenylamin-sulfat, 4,4'-Diamino-diphenylamin-2-sulfonsäure, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan × 4 HCl, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan × 4 HCl, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin × 2 HCl, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol × 2 HCl.

10

15

20

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

25

- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein aliphatisches Amin
- und einen wasserhaltigen Träger.

30

Geeignete aliphatische Amine sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-Methoxy-, 2-Ethoxyethylamin, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 2-, 3-Aminopropanol, 2,3-Dihydroxypropylamin, 4-Hydroxypropylamin, 2-Aminopropan-1,3-diol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, 2-Amino-2-hydroxymethylpropan-1,3-diol, Tetrahydroxypentylamine, Pentahydroxyhexylamine (z. B. Glucamin), Diamine wie 1,2-Diaminoethan, 1,2-, 1,3-Diaminopropan, 1,3-Diamino-2-propanol, 2-(2-Aminoethylamino)-ethylamin, -ethanol, 3-(2-Aminoethylamino)-propylamin, -propanol.

35

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein Phenolderivat
- und einen wasserhaltigen Träger.

40

Geeignete Phenolderivate sind z. B. Resorcin, 2-, 4-Methylresorcin, Pyrogallol, 1,3,5-, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,5-Dimethylresorcin, 1,3-, 1,5-, 1,8-, 2,3-Dihydroxynaphthalin.

45

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein Benzoessäurederivat
- und einen wasserhaltigen Träger.

50

Geeignete Benzoessäurederivate sind z. B. 2,4-, 3,5-Dihydroxy-, 2,4,6-, 3,4,5-Trihydroxybenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure.

55

In allen erfindungsgemäßen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Chinone der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt sind Tetrahydroxy-p-benzochinon, Chloranilsäure und Chloranil.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die erfindungsgemäßen Färbemittel in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

60

Außerdem kann der Zusatz von Lösungsvermittlern wie Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen-glykol, Glycerin, Ethanol, tert. Butanol, 2-Propanol oder Phenethol in Mengen von 2—50% nützlich sein.

65

Der wasserhaltige kosmetische Träger enthält üblicherweise Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nicht-ionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α-Olefin-sulfonate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Alkylglycoside, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkyl-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

phenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und Fettsäurealkanolamide; Verdickungsmittel, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form; wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, z. B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen, z. B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen, z. B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, z. B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische Polymere, anionische Polymere, nichtionische Polymere, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothenensäure, Vitamine, Pflanzenextrakte oder Cholesterin, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfümöle sowie Reduktionsmittel zur Stabilisierung der Inhaltsstoffe, z. B. Ascorbinsäure, schließlich können auch Farbstoffe zum Einfärben der kosmetischen Zubereitungen enthalten sein.

Die Chinone der Formel I sowie die Aminosäuren, Oligopeptide, Anilinderivate, aliphatischen Amine, Phenolderivate bzw. Benzoesäurederivate sind dabei in einer Menge von jeweils 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. die Carbonate, Halogenide, Sulfate, Nitrate, Acetate, Lactate, Glykolate, Formiate, Valeriate, Capronate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate, Sulfonate und Phosphonate des Kaliums, Natriums, Lithiums, Magnesiums, Calciums, Strontiums, Bariums, Mangans, Eisens, Kobalts, Kupfers, Zinks, Lanthans; bevorzugt sind Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Strontiumchlorid, Strontiumnitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumlactat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Lanthannitrat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat, die im gegebenen Falle in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Haarfärben werden die erfindungsgemäßen Färbemittel in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und dann ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarsphampoo ausgewaschen.

Die beiden reaktiven Komponenten (Chinon der Formel I und Aminosäure, Oligopeptid, Anilinderivat, aliphatisches Amin, Phenolderivat bzw. Benzoesäurederivat) können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es keine Rolle spielt, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird; zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen.

Die beiden reaktiven Komponenten können getrennt und zusammen entweder wasserfrei oder bereits in der fertigen Formulierung gelagert werden. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Dabei ist bei der trockenen Lagerung eine definierte Menge warmen (50—80°C) Wassers hinzuzufügen und eine homogene Mischung herzustellen.

Beispiele

Herstellung einer Färbelösung

Es wurde eine Aufschlammung von 10 mMol eines Chinons der Formel I, 10 mMol der zweiten erfindungsgemäßen Komponente, 10 mMol Natriumacetat und ein Tropfen einer 20%igen Texapon-N25-Lösung in 100 ml Wasser bereit. Die Aufschlammung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt (Variante A). Nach einer anderen Zubereitungsmethode wurden die beiden Komponenten in je 50 ml Wasser getrennt aufgeschlänmt und die Mischung zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und erst jetzt vereinigt, filtriert und die Lösung auf pH 6 eingestellt (Variante B) (siehe dazu die folgende Tabelle).

In diese Färbelösung wurden bei 30°C 30 Minuten lang zu 90% ergraute, nicht vorbehandelte Menschenhaare eingebracht. Die jeweiligen Färbetemperaturen, Färbedauern, Farbnuancen und Farbtiefen sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

- : keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
- (+) : schwache Intensität
- + : mittlere Intensität
- +(+) : mittlere bis starke Intensität
- + + : starke Intensität
- + + (+) : starke bis sehr starke Intensität
- + + + : sehr starke Intensität

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 1

Ausfärbungen mit Tetrahydroxy-p-benzochinon

Aminosäure, Oligopeptid, Anilinderivat,
aliphatisches Amin, Phenolderivat bzw.
Benzoessäurederivat

	Färbenuance	Farbtiefe	Variante
---	braunorange	++	A
p-Toluylendiamin H ₂ SO ₄	braunorange	++(+)	A
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H ₂ SO ₄	orangebraun	+(+)	A
3,4-Diaminbenzoesäure	graubeige	+	A
p-Aminophenol HCl	dunkelbraun	++	A
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H ₂ SO ₄	dunkelbraun	++(+)	A
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocetan 4HCl	gelbbraun	++	A
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin 2HCl	dunkelbraun	++	A
2-Aminomethyl-4-aminophenol 2HCl	orangebraun	++	A
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	rotbraun	++(+)	A
N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin H ₂ SO ₄	dunkelorangebraun	++(+)	A
N-Phenyl-p-phenyldiamin HCl	orangebraun	++	A
4,4'-Diaminodiphenylamin H ₂ SO ₄	dunkelbraun	+++	A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fortsetzung Tabelle 1

Ausfärbungen mit Tetrahydroxy-p-benzochinon

Aminosäure, Oligopeptid, Anilinderivat,
aliphatisches Amin, Phenolderivat bzw.
Benzoesäurederivat

Farbnuance Farbtiefe Variante

4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure	orangebraun	++	A
2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrol	dunkelbraun	+++	A
1-(o-Aminophenyl)-pyrrol	orangebraun	++	A
L-Histidin	hellorangebraun	+(+)	A
L-Arginin	hellorangebraun	+(+)	A
DL-Tryptophan	hellorangebraun	+(+)	A
L-Tyrosin	hellorangebraun	+(+)	A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 2
Ausfärbungen mit Chloranilsäure

Aminosäure, Oligopeptid, Anilinderivat,
 aliphatisches Amin, Phenolderivat bzw.
 Benzoesäurederivat

	Färbenuance	Farbtiefe	Variante
	blau	(-)	
p-Toluyldiamin H ₂ SO ₄	violettbraun	+	A
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H ₂ SO ₄	blau	(-)	A
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H ₂ SO ₄	grauoliv	(+)	A
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocetan 4HCl	gelbbraun	++	A
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin 2HCl	silbergrau	+(+)	A
p-Toluyldiamin H ₂ SO ₄	violettbraun	+	B
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H ₂ SO ₄	grauoliv	(+)	B
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H ₂ SO ₄	gelbbraun	++	B
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocetan 4HCl	grau	+(+)	B
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin 2HCl	olivbraun	++	B
4,4'-Diaminodiphenylamin H ₂ SO ₄	graugrün	+(+)	A

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 3

Ausfärbungen mit p-Chloranil

Aminosäure, Oligopeptid, Anilinderivat,
aliphatisches Amin, Phenolderivat bzw.
Benzoesäurederivat

Farbnuance Farbtiefe

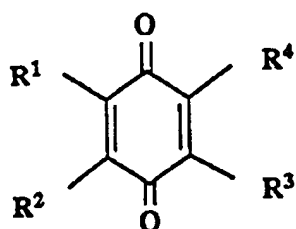
---	bläß	-
p-Toluylendiamin H ₂ SO ₄	dunkelbraun	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H ₂ SO ₄	orangege lb	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H ₂ SO ₄	braunviolett	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoc tan 4HCl	dunkel blaugrau	++(+)
2-Aminoethyl-3-amino-6-methoxypyridin HCl	mittel braun	+(+)
4-Methylamino-phenol	mittel braun	+(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol HCl	mittel braun	++
2,6-Dihydroxy-3,4-dimethyl-pyridin	blaurosa	(+)
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan HCl	braungrau	+
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin	oliv	+
4,4'-Diaminodiphenylamin	braungrau	+(+)

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

THIS PAGE BLANK (USPTO)

— ein Chinon der Formel I



(I)

- in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoffatome, Halogenatome, C₁—C₄-Alkyl-, C₁—C₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Nitro- oder gegebenenfalls mit C₁—C₄-Alkyl oder C₂—C₄-Hydroxyalkyl substituierte Aminogruppen darstellen, wobei aber mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴ für eine Hydroxygruppe oder ein Halogenatom steht, und R³ und R⁴ gemeinsam auch für einen gegebenenfalls mit Halogenatomen, C₁—C₄-Alkyl-, Amino- oder Hydroxygruppen substituierten annelierten aromatischen Ring stehen können,
- mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid
- und einen wasserhaltigen Träger.
2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend
- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein Anilinderivat
- und einen wasserhaltigen Träger.
3. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend
- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein aliphatisches Amin
- und einen wasserhaltigen Träger.
4. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend
- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein Phenolderivat
- und einen wasserhaltigen Träger.
5. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend
- ein Chinon der Formel I gemäß Anspruch 1,
- mindestens ein Benzoesäurederivat
- und einen wasserhaltigen Träger.
6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Chinon der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
7. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Chinon der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, und mindestens ein Anilinderivat in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
8. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Chinon der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, und mindestens ein aliphatisches Amin in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
9. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Chinon der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, und mindestens ein Phenolderivat in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
10. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Chinon der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, und mindestens ein Benzoesäurederivat in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

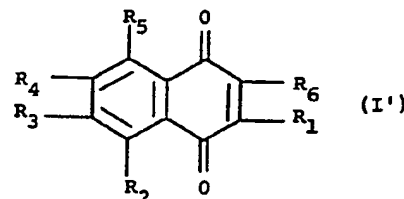
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 119 411 A

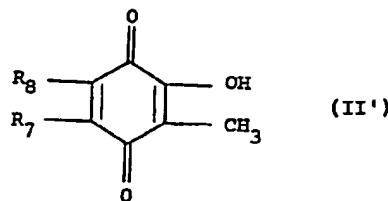
(21) Application No 8311649
(22) Date of filing 28 Apr 1983
(30) Priority data
(31) 84122
(32) 29 Apr 1982
(33) Luxembourg (LU)
(43) Application published
16 Nov 1983
(51) INT CL⁷
A61K 7/13
(52) Domestic classification
D1B 2D
(56) Documents cited
None
(58) Field of search
D1B
(71) Applicant
L'Oreal
(France),
14 rue Royale, 75008
Paris France
(72) Inventors
Jean Francois Grollier,
Jean Cotteret
(74) Agent and/or Address for
Service
J. A. Kemp and Co.,
14 South Square, Gray's
Inn, London WC1R 5EU

(54) Composition based on quinone dyestuffs for use in hair dyeing and process for the preservation of quinone dyestuffs

(57) Compositions, which are stable on storage, of certain benzoquinone and naphthoquinone dyestuffs in an anhydrous solvent containing a non-ionic surface-active agent are used for the preparation of hair dyeing compositions. The compositions contain at least one quinone dyestuff of formula



or



In which the groups R_1 — R_8 may be H, OH, CH_3 or OCH_3 in accordance with a specified substitution table. The solvent may be a saturated alcohol, polyol, glycol ether, ester of an ethylene glycol monoalkyl ether, saturated fatty acid ester of a saturated alcohol or a mixture. Surface active agents may be added.

GB 2 119 411 A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

SPECIFICATION

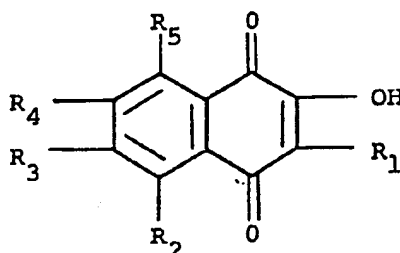
Composition based on quinone dyestuffs for use in hair dyeing and process for the preservation of quinone dyestuffs

The present invention relates to a process making it possible to preserve quinone dyestuffs which are certain benzoquinones or naphthoquinones, to the compositions making it possible to preserve these dyestuffs, and to the use of these compositions in the preparation of hair-dyeing compositions.

2-Hydroxynaphthoquinones and benzoquinones are dyestuffs which are in themselves known but most of them have not been used hitherto in hair dyeing. The use of such dyestuffs in hair dyeing has formed the subject of British Patent Applications Nos 82 34178 and 82 34179.

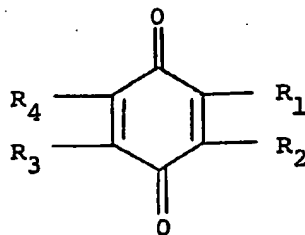
2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone, also called lawsone, which is one of the dyestuffs responsible for henna dyeing, has also been known for a long time.

The 2-hydroxynaphthoquinones mentioned in British Patent Application No 82 34179, correspond to the following formula:



in which R_1 denotes hydrogen, hydroxyl, alkoxy, nitro, halogen, alkyl or acyl and R_2, R_3, R_4 and R_5 independently of one another denote hydrogen, hydroxyl, alkoxy, alkyl or acyl, at least one of the substituents R_1 to R_5 being other than hydrogen. In this formula, R_2 and R_5 cannot simultaneously denote hydroxyl if R_1, R_3 and R_4 denote hydrogen. The alkoxy or alkyl groups preferably denote groups having 1 to 4 carbon atoms, and the acyl groups have from 2 to 4 carbon atoms.

The benzoquinones disclosed in British Patent Application No 82 34178 correspond to the formula:



in which R_1 and R_3 independently of one another denote hydrogen, hydroxyl, alkoxy or optionally hydroxylated alkyl and R_2 and R_4 independently of one another denote hydrogen, hydroxyl, alkoxy, alkyl having 1 to 3 carbon atoms or phenyl optionally substituted by OH, these compounds having at most two alkyl or alkoxy groups on the quinone nucleus.

These compounds have good tinctorial strength on hair when they are used as direct dyestuffs. However, they present certain problems insofar as they are sparingly soluble, in particular in water, and insofar as they are also unstable in aqueous solution during storage.

One way of overcoming this problem is to use them in powder form with other pulverulent products serving as carriers. On dilution, a colouring poultice can be obtained.

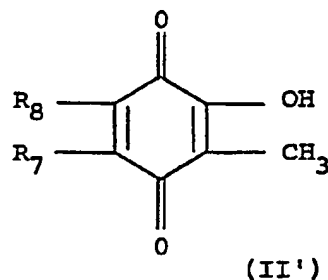
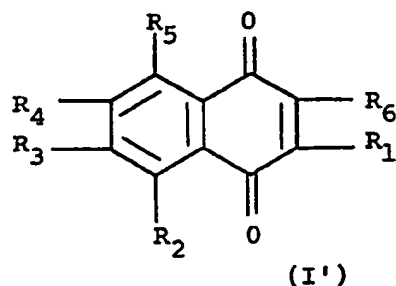
This method of use, although very advantageous, nevertheless has the shortcoming that the dyestuff must be dissolved at the time of use, that is to say at the time when the powder is made into a paste with water. The tinctorial strength is therefore limited by the rate of solubilisation and the solubilisation limit of the abovementioned dyestuffs.

We have discovered that, although these dyestuffs lose their tinctorial strength, on storage, in aqueous compositions normally used in hair dyeing, benzoquinones or naphthoquinones which contain at least one hydroxy or methoxy group but not more than two methoxy groups and not more than four hydroxy groups preserve this tinctorial strength in a surprising way during storage in anhydrous solvents.

The present invention accordingly provides solutions of certain quinone dyestuffs in an anhydrous solvent or mixture of anhydrous solvents as well as a process for the preservation of these dyestuffs in the anhydrous solvent or solvents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The solutions or compositions according to the invention are essentially characterised in that they contain at least one quinone dyestuff corresponding to the formulae:



in which R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ and R₈ have the meanings below:

Compound	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
1	H	H	H	H	H	OH	—	—
2	OH	H	H	H	H	OH	—	—
3	H	H	H	OH	H	OH	—	—
4	H	H	H	H	OCH ₃	OH	—	—
5	OCH ₃	H	H	H	H	OH	—	—
6	H	OH	H	H	H	OH	—	—
7	H	H	OCH ₃	H	H	OH	—	—
8	H	OH	H	H	H	OCH ₃	—	—
9	CH ₃	H	H	H	H	OH	—	—
10	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OH	—	—
11	OCH ₃	OH	H	H	H	H	—	—
12	H	H	OH	H	H	OH	—	—
13	H	H	H	H	OH	OH	—	—
14	CH ₃	H	H	H	OH	OH	—	—
15	H	H	OH	OH	H	OH	—	—
16	OH	OH	H	H	OH	OH	—	—
17	—	—	—	—	—	—	OH	OCH ₃
18	—	—	—	—	—	—	OCH ₃	OCH ₃
19	—	—	—	—	—	—	OH	H

In an anhydrous solvent or mixture of anhydrous solvents, in the presence of a non-ionic surface-active agent.

The term "anhydrous" is to be understood as meaning solvents or mixtures of solvents which do not contain more than 1% of water. These solvents are cosmetically acceptable and include, in particular, lower (e.g. of 1 to 6 carbon atoms) saturated monoalcohols such as ethanol and isopropanol, long-chain (e.g. of at least 7 carbon atoms) saturated monoalcohols such as cetyl alcohol, polyols such

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- as alkylene glycols, for example ethylene glycol, propylene glycol, glycerol and diethylene glycol, glycol ethers such as mono-, di- and tri-ethylene glycol monoalkyl ethers, for example ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether and diethylene glycol monoethyl ether, esters such as ethylene glycol monomethyl ether acetate and ethylene glycol monoethyl ether acetate, and saturated fatty acid esters of saturated lower alcohols, such as isopropyl myristate or palmitate. The preferred compositions contain, in particular, ethanol, cetyl alcohol, propylene glycol, ethylene glycol monoethyl ether or ethylene glycol monobutyl ether. 5
- In a preferred embodiment of the invention the anhydrous medium consists of one or more of the abovementioned anhydrous solvents and of one or more anhydrous non-ionic surface-active agents so that the composition contains at least 15% of solvent(s) and at least 20% of surface-active agent(s). 10
- The non-ionic surface-active agents which can be used are chosen, in particular, from amongst polyoxyethyleneated fatty alcohols, polyoxyethyleneated alkylphenols or naphthols and polyglycerolated fatty alcohols.
- The dyestuffs used according to the invention are suitably present in these compositions, by themselves or in association, in amounts from 0.001 to 5% by weight and preferably from 0.005 to 2% by weight, relative to the total weight of the anhydrous composition. 15
- The compositions according to the invention can contain an anhydrous alkaline or acidifying agent. Examples of agents used for this purpose are citric acid, ascorbic acid, acetic acid, lactic acid and alkanolamines, preferably those which are completely substituted on the amine group, for example dimethylaminoethanol. 20
- When an acidifying agent is used, the particularly preferred dyestuffs are dyestuffs 1 to 6 and 8 to 19 in the above table, and in the case where an alkalisng agent is used, the particularly preferred dyestuffs are dyestuffs 2 to 7 in the above table.
- Preferred embodiments of the invention therefore consist of these two types of composition, namely, on the one hand, compositions having an acid pH after dilution with water and containing dyestuffs 1 to 6 and 9 to 11, and, on the other hand, compositions having an alkaline pH after dilution with water and containing dyestuffs 2 to 8. 25
- Apart from the compounds described above, the anhydrous compositions according to the invention can contain numerous additives, the only condition being that they contain less than 1% of water. 30
- For this purpose, there may be mentioned, amongst the other additives, perfumes, sequestering agents, thickeners, hair-treating agents, antioxidants, vegetable or mineral oils, preservatives and organic salts.
- The compositions can also contain other dyestuffs intended for use in hair dyeing and which are direct dyestuffs. It is possible, in particular, to make use of natural direction dyestuffs of low stability in aqueous solution. The following may be mentioned in particular amongst these types of dyestuffs: haematoxylin, which is the dyestuff present in logwood, brasilin, which is the dyestuff present in brazilwood, and also henna extract. Examples which may be mentioned of other colouring extracts obtained from colouring plants are extracts of madder, wild camomile, curcuma and annatto. 35
- The direct dyestuffs, other than those corresponding to the formulae (I') and (II'), which can be used according to the invention are in themselves well known; they include in particular, anthraquinone dyestuffs, azo dyestuffs, triarylmethane dyestuffs, azine dyestuffs and nitrobenzene derivatives such as nitrophenylenediamines, nitroaminophenols, dinitroaminophenols, nitroaminobenzenes and nitrodiphenylamines. It is preferred to use anthraquinone dyestuffs and in particular the hydroxyanthraquinones described in French Patent Application No. 82/03,294, (British Application No 82 05761). 40 45
- The dyestuffs other than those of the formula (I') or (II') are suitably present in the anhydrous dyeing compositions according to the invention in amounts from 0.01 to 3% by weight, preferably from 0.05 to 2% by weight, relative to the total weight of the anhydrous composition
- The compositions according to the invention can be stored for long periods without there being any deterioration in the tinctorial strength of the dyestuffs corresponding to the formulae (I') and (II'). 50
- These compositions can be applied as such to the wet hair or can be diluted just before use. In the latter case, at the time of dyeing, the compositions according to the invention are diluted with an aqueous solution so that the ratio of the composition according to the invention to the aqueous solution is generally 0.25 : 1 to 2 : 1 by weight. The aqueous solution can be pure water, but can also be in the form of an aqueous liquid of a greater or lesser degree of thickness, such as a carrier normally used in hair-dyeing compositions. In this case, the components of the cosmetic medium can be anhydrous or non-anhydrous, cosmetically acceptable ingredients normally used in this type of composition. 55
- The mixture produced in this way is applied to the hair for, say, 1 minute to 1 hour, preferably from 5 minutes to 30 minutes. The hair is then rinsed, optionally shampooed and dried. 60
- The Examples which follow further illustrate the present invention.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 1

	2-Hydroxy-3-methyl-5,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone	0.5 g	
	2,3-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.4 g	
	2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthoquinone	0.3 g	
5	Anhydrous citric acid	1 g	5
	Anhydrous ethyl alcohol	28.5 g	
	SINNOPAL NP 9	26.5 g	
	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	

10 This liquid is mixed with 1.5 times its weight of cold water at the time of use. The gel obtained is applied to light chestnut hair for 30 minutes. The hair is rinsed and dried and then possesses a purple-violet mahogany sheen. 10

The preservation of the tinctorial strenght of the initial composition during storage is much better than that obtained on storing the final gel.

EXAMPLE 2

15	2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	0.6 g	15
	2-Hydroxy-8-methoxy-1,4-naphthoquinone	0.25 g	
	Anhydrous citric acid	1 g	
	Anhydrous ethyl alcohol	28.5 g	
	SINNOPAL NP 9	26.5 g	
20	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	20

This composition can be applied directly to wet hair; it can also be mixed with 1.5 times its weight of cold water at the time of use. The gel obtained is applied to light chestnut hair for 30 minutes. After the hair has been rinsed, it is dried. It then possesses an intense golden sheen.

25 In the liquid composition, the dyestuffs keep much better on storage than in the final gel applied to the hair. 25

EXAMPLE 3

	2,3-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.5 g	
	2,5-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.3 g	
	8-Methoxy-2-hydroxy-1,4-naphthoquinone	0.15 g	
30	Anhydrous citric acid	1 g	30
	Cetyl alcohol	24 g	
	MERGITAL CS 15 E	23 g	
	EUTANOL G	q.s.p. 100 g	

35 This cream is mixed with an equal weight of warm water at the time of use. The creamy mixture obtained is applied to light chestnut hair. After an interval of 30 minutes, the hair is rinsed and dried. It then possesses a beige coppery sheen. 35

The three dyestuffs in the starting composition keep better in the latter than in the composition applied to the hair.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 4

	2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthoquinone	0.7 g	
	2,5,8-Trihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.05 g	
	N,N-Dimethylaminoethanol	0.7 g	
5	Anhydrous ethyl alcohol	21.5 g	5
	SINNOPAL NP 9	31 g	
	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	

This liquid is diluted with 1.5 times its weight of cold water to give a gel, which is applied to deep blond hair for 10 minutes. The hair is rinsed and dried. It then possesses an auburn sheen.

10 The dyestuffs keep much better in the liquid composition than in the final gel. 10

EXAMPLE 5

	2,5-Dihydroxy-3-methyl-6-methoxy-1,4-naphthoquinone	0.7 g	
	2,7-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.3 g	
	Anhydrous citric acid	1 g	
15	Anhydrous ethyl alcohol	28.5 g	15
	SINNOPAL NP 9	26.5 g	
	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	

The above liquid is treated with 1.5 times its weight of water at the time of use. The gel obtained is applied to light chestnut hair for 30 minutes. The hair is then rinsed and dried. A purple-violet colouration is obtained.

20 The dyestuffs keep much better in the liquid composition than in the final gel applied to the hair. 20

EXAMPLE 6

	2,3-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.8 g	
	2-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-5-hydroxynitrobenzene	0.15 g	
25	Haematoxylin	0.15 g	25
	N,N-Dimethylaminoethanol	1 g	
	Anhydrous ethyl alcohol	24 g	
	SINNOPAL NP 9	28.5 g	
	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	

This liquid composition is mixed with 1.5 times its weight of water at the time of use. The gel obtained is applied to deep chestnut hair 30 minutes, after which the hair is rinsed and dried. It then possesses a pearly ashen sheen.

30 The tinctorial strength is preserved much better during storage of the liquid composition than if the final gel is stored. 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 7

	2,5-Dihydroxy-3-methyl-6-methoxy-1,4-benzoquinone	1.1 g	
	2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthoquinone	0.35 g	
	3-Carboxy-1,2,4-trihydroxy-9,10-anthraquinone	0.1 g	
5	Anhydrous citric acid	1 g	5
	Cetyl alcohol	24 g	
	MERGITAL CS 15 E	23 g	
	EUTANOL G	q.s.p. 100 g	

10 This composition, which forms a cream, is diluted with its own weight of warm water at the time of use. The cream obtained is applied to deep chestnut hair for 30 minutes. After rinsing and drying, the hair possesses a purple-violet sheen. 10

The preservation of the dyestuffs on storage is much better in the initial anhydrous composition than in the final composition applied to the hair.

EXAMPLE 8

15	2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	0.20 g	15
	2,5-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.15 g	
	Sodium 2-hydroxy-9,10-anthraquinone-3-sulphonate monohydrate	0.40 g	
	Anhydrous citric acid	1 g	
	Anhydrous ethyl alcohol	28.5 g	
20	SINNOPAL NP 9	26.5 g	20
	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	

25 This composition is in the form of a liquid, which can be applied directly to wet hair or which is mixed with 1.5 times its weight of cold water at the time of use. The gel obtained is applied to light chestnut hair. After an interval of 40 minutes, the hair is rinsed and dried. It is dyed with a coppery beige sheen. 25

The storage stability of the dyestuffs is much better in the liquid composition than in the final gel.

EXAMPLE 9

	2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthoquinone	0.7 g	
	2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	0.25 g	
30	Anhydrous citric acid	1 g	30
	Cetyl alcohol	24 g	
	MERGITAL CS 15 E	23 g	
	EUTANOL G	q.s.p. 100 g	

35 This cream is diluted with an equal weight of warm water at the time of use. The mixture obtained is a cream, which is applied to chestnut hair for 30 minutes. After rinsing and drying, the hair possesses an intense red coppery sheen. 35

The dyestuffs have a much better stability in the starting composition than in the composition applied to the hair.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 10

	2,3-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.45 g	
	2,5-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.35 g	
	2,7-Dihydroxy*-1,4-naphthoquinone	0.1 g	
5	N,N-Dimethylaminoethanol	1 g	5
	Anhydrous ethyl alcohol	24 g	
	SINNOPAL NP 9	28.5 g	
	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	

10 This liquid is diluted with 1.5 times its weight of water at the time of use. The gel obtained is applied to chestnut hair for 30 minutes. The hair is rinsed and then dried. It then possesses an ashen sheen. 10

The dyestuffs are more stable on storage in the anhydrous liquid carrier than they would be in the gel which is applied to the hair.

EXAMPLE 11

15 The following composition is prepared: 15

	2,5-Dihydroxy-3-methyl benzoquinone	0.3 g	
	2,5-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.2 g	
	Anhydrous citric acid	1 g	
	Anhydrous ethyl alcohol	28.5 g	
20	SINNOPAL NP 9	26.5 g	20
	SINNOPAL NP 4	q.s.p. 100 g	

25 This composition is in the form of a liquid which can be applied directly to wet hair or it can be mixed at the time of use with 1.4 x its weight of cold water. The gel obtained is applied to deep blond hair. After leaving it for 20 minutes, the hair is rinsed and dried. The hair is dyed with a mahogany sheen. 25

EXAMPLE 12

The following composition is prepared:

	2-methoxy-5-hydroxy-1,4-naphthoquinone	0.2 g	
	2-hydroxy-8-methoxy-1,4-naphthoquinone	0.3 g	
30	3-methoxy-5-hydroxy-1,4-naphthoquinone	0.05 g	30
	Anhydrous citric acid	0.8 g	
	Anhydrous ethyl alcohol	25 g	
	SINNOPAL NP 9	q.s.p. 100 g	

35 This liquid composition is applied directly to moistened blond hair. After leaving it for 25 minutes, the hair is rinsed. It possesses a light golden sheen. 35
If the diluted composition is stored the three quinone dyestuffs are degraded whereas they are not degraded in the anhydrous composition kept under the same conditions.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 13

The following composition is prepared:

	2-hydroxy-3-methyl-1,4-naphthoquinone	0.6 g	
	2,6-dihydroxy-3-methyl-6-methoxy-1,4-benzoquinone	0.07 g	
5	Anhydrous citric acid	1.2 g	5
	Anhydrous ethyl alcohol	30 g	
	Hydroxypropyl cellulose sold under the name KLUCEL G by HERCULES	0.8 g	
	SINNOPAL NP 9	q.s.p. 100 g	
10	This thickened liquid is applied for 30 minutes to previously moistened blond hair. After rinsing and drying, the hair possesses an ashen beige shade. The conservation of the dyestuff in the anhydrous composition is better than that of a similar aqueous composition.		10

EXAMPLE 14

The following composition is prepared:

15	2,8-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.5 g	15
	3-Methyl-2,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.2 g	
	2,6,7-trihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.2 g	
	Anhydrous citric acid	1 g	
20	Cetyl alcohol	24 g	20
	Mergital CS 15 E	23 g	
	Eutanol C	q.s.p. 100 g	
25	This cream is diluted at the moment of use with an equal weight of warm water. A cream is obtained which is applied for 20 minutes to a pale chestnut head of hair which is then rinsed and dried. The hair now possesses a coppery sheen. The dyestuffs are kept better in the anhydrous cream than in the aqueous composition applied to the head.		25

EXAMPLE 15

The following composition is prepared:

30	2-Hydroxy-5,8-dimethoxy-1,4-naphthoquinone	0.05 g	30
	2,6-dihydroxy-1,4-naphthoquinone	0.4 g	
	2,3,5,8-tetrahydroxy-1,4-naphthoquinone	0.3 g	
	2-hydroxy-3-methyl-5,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone	0.1 g	
	Anhydrous citric acid	1 g	
35	Purified ethylene glycol monoethyl ether	25 g	35
	SINNOPAL NP 9	q.s.p. 100 g	

This liquid is applied for 25 minutes to a wetted pale chestnut head of hair. After rinsing and drying the hair possesses a coppery beige sheen.

The dyestuffs of this composition are more stable on storage than a corresponding aqueous composition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

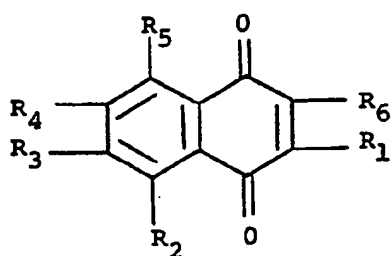
In the foregoing examples, the tradenames used correspond to the following products:

SINNOPAL NP 9	Nonylphenol oxyethylenated with 9 mols of ethylene oxide, sold by HENKEL
SINNOPAL NP 4	Nonylphenol oxyethylenated with 4 mols of ethylene oxide, sold by HENKEL
MERGITAL CS 15 E	Cetyl-stearyl alcohol containing 15 mols of ethylene oxide, sold by HENKEL
5 EUTANOL G	Octyldodecanol sold by HENKEL

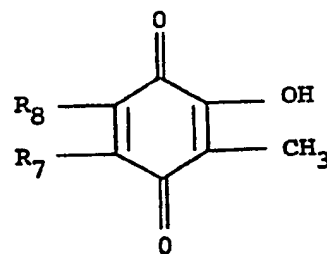
5

CLAIMS

1. A storage-stable composition which contains, in at least one anhydrous (as hereinbefore defined) solvent at least one quinone dyestuff of the formula



(I')



(II')

10 in which R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ and R₈ have the meanings indicated below:

10

Compound	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
1	H	H	H	H	H	OH	—	—
2	OH	H	H	H	H	OH	—	—
3	H	H	H	OH	H	OH	—	—
4	H	H	H	H	OCH ₃	OH	—	—
5	OCH ₃	H	H	H	H	OH	—	—
6	H	OH	H	H	H	OH	—	—
7	H	H	OCH ₃	H	H	OH	—	—
8	H	OH	H	H	H	OCH ₃	—	—
9	CH ₃	H	H	H	H	OH	—	—
10	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OH	—	—
11	OCH ₃	OH	H	H	H	H	—	—
12	H	H	OH	H	H	OH	—	—
13	H	H	H	H	OH	OH	—	—
14	CH ₃	H	H	H	OH	OH	—	—
15	H	H	OH	OH	H	OH	—	—
16	OH	OH	H	H	OH	OH	—	—
17	—	—	—	—	—	—	OH	OCH ₃
18	—	—	—	—	—	—	OCH ₃	OCH ₃
19	—	—	—	—	—	—	OH	H

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and an anhydrous non-ionic surface-active agent.

2. A composition according to claim 1 in which the dyestuff is present in an amount from 0.001 to 5% by weight, relative to the total weight of the composition.

3. A composition according to claim 1 or 2 in which the solvent is a saturated alcohol, polyol, glycol ether, ester of an ethylene glycol monoalkyl ether, saturated fatty acid ester of a saturated lower alcohol, or a mixture thereof. 5

4. A composition according to any one of claims 1 to 3 which contains at least 15% of solvent (2) and at least 20% of surface-active agent(s).

5. A composition according to any one of claims 1 to 4, in which the surface-active agent is a polyoxyethyleneated fatty alcohol, polyoxyethyleneated alkylphenyl or naphthol, or a polyglycerolated fatty alcohol. 10

6. A composition according to any one of claims 1 to 5, which also contains at least one other anhydrous additive which is a perfume, sequestering agent, thickener, hair-treating agent, antioxidant, mineral or vegetable oil, preservative or organic salt.

7. A composition according to any one of claims 1 to 6, which contains an acidifying agent such that, after dilution with water, the composition has an acid pH, and the dyestuff of the formula (I') or (II') is one in which R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 and R_8 have the following meanings: 15

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
H	H	H	H	H	OH	—	—
OH	H	H	H	H	OH	—	—
H	H	H	OH	H	OH	—	—
H	H	H	H	OCH ₃	OH	—	—
OCH ₃	H	H	H	H	OH	—	—
H	OH	H	H	H	OH	—	—
H	OH	H	H	H	OCH ₃	—	—
CH ₃	H	H	H	H	OH	—	—
H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OH	—	—
OCH ₃	OH	H	H	H	H	—	—
H	H	OH	H	H	OH	—	—
H	H	H	H	OH	OH	—	—
CH ₃	H	H	H	OH	OH	—	—
H	H	OH	OH	H	OH	—	—
OH	OH	H	H	OH	OH	—	—
—	—	—	—	—	—	OH	OCH ₃
—	—	—	—	—	—	OCH ₃	OCH ₃
—	—	—	—	—	—	OH	H

8. A composition according to any one of claims 1 to 6, which contains an alkalisng agent such that, after dilution with water, the composition has an alkaline pH, and the dyestuff of the formula (I') is one in which R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 denote the following: 20

THIS PAGE BLANK (USPTO)

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
OH	H	H	H	H	OH
H	H	H	OH	H	OH
H	H	H	H	OCH ₃	OH
OCH ₃	H	H	H	H	OH
H	OH	H	H	H	OH
H	H	OCH ₃	H	H	OH

9. A composition according to any one of claims 1 to 8, which contains another direct dyestuff.
10. A composition according to claim 1 substantially as described in any one of the Examples.
11. Process for the preservation of a dyestuff as defined in claim 1, which comprises introducing
5 into an anhydrous solvent and a non-ionic surface-active agent a composition as claimed in any one of
claims 1 to 10. 5
12. A composition as defined in claim 1 whenever obtained by a process as claimed in claim 11.
13. A process for dyeing the hair which comprises applying at least one composition as claimed in
any one of claims 1 to 10 and 12 to the hair which has been wetted with water.
- 10 14. Process for the preparation of a hair-dyeing composition intended for immediate application to 10
the hair which comprises diluting a composition as claimed in any one of claims 1 to 10 and 12 with a
cosmetically acceptable aqueous solution.
15. Process according to claim 14 in which the weight ratio of the composition according to the
aqueous solution is from 0.25 : 1 to 2 : 1.

Printed for Her Majesty's Stationary Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1983. Published by the Patent Office,
25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/38638 (43) Date de publication internationale: 6 juillet 2000 (06.07.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/03245 (22) Date de dépôt international: 22 décembre 1999 (22.12.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/16379 23 décembre 1998 (23.12.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ANDREAN, Hervé [FR/FR]; 203, rue d'Alésia, F-75014 Paris (FR). LA- GRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: DYEING METHOD USING A SPECIFIC ACTIVE METHYLENE COMPOUND AND A COMPOUND SELECTED AMONG A SPECIFIC ALDEHYDE, A SPECIFIC KETONE, A QUINONE AND A DI-IMINO-ISOINDOLINE OR 3-AMINO-ISOINDOLONE DERIVATIVE (54) Titre: PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE UN COMPOSE A METHYLENE ACTIF SPECIFIQUE ET UN COMPOSE CHOISI PARMIS UN ALDEHYDE SPECIFIQUE, UNE CETONE SPECIFIQUE, UNE QUINONE ET UN DERIVE DE LA DI-IMINOISOINDOLINE OU DE LA 3-AMINO-ISOINDOLONE (57) Abstract <p>The invention concerns the use for dyeing keratinous fibres of at least a specific active methylene compound and a compound selected among a specific aldehyde, a specific ketone, a quinone and a di-iminoisoindoline or 3-amino-isoindolone derivative for dyeing, by reaction without oxidising agent, said keratinous fibres.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention est relative à l'utilisation, pour la teinture des fibres kératiniques, d'au moins un composé à méthylène actif spécifique et d'au moins un composé choisi parmi un aldéhyde, une cétone, une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline, ou de la 3-amino-isoindolone permettant d'obtenir, par réaction sans agent oxydant, une coloration desdites fibres kératiniques.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

"Procédé de teinture mettant en oeuvre un composé à méthylène actif spécifique et un composé choisi parmi un aldéhyde spécifique, une cétone spécifique, une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone"

La présente invention est relative à l'utilisation pour la teinture des fibres kératiniques d'au moins un composé à méthylène actif spécifique et d'au moins un composé choisi parmi un aldéhyde, une cétone, une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone, aux compositions tinctoriales comprenant l'association de ces composés, aux procédés de teinture mettant en oeuvre lesdits composés et à un dispositif à plusieurs compartiments renfermant ces composés.

Pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, il est connu d'utiliser des colorants directs ou substances colorées conférant aux fibres une coloration temporaire ou semi-permanente, de faible puissance tinctoriale et qui s'élimine généralement aux lavages ou à la transpiration. Les gammes des nuances obtenues par ces procédés directs sont en général réduites. Il est également connu d'utiliser des colorants d'oxydation (bases d'oxydation et coupleurs) qui sont des composés initialement incolores ou faiblement colorés, engendrant sous l'action d'un oxydant, des composés colorés par un processus de condensation oxydative. Les colorations d'oxydation sont, comparativement aux colorations directes, permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavages, transpiration et frottements). Néanmoins, l'utilisation de l'agent oxydant peut altérer les fibres kératiniques et rend les procédés de mise en oeuvre des teintures oxydatives relativement complexes.

La demanderesse vient de découvrir un nouveau procédé de

teinture, ne mettant pas oeuvre un processus de développement des colorants par voie oxydative, permettant d'obtenir une large gamme de nuances.

5 Les composés utilisés par la demanderesse sont de petites molécules qui peuvent facilement pénétrer dans la kératine. La demanderesse a constaté, de façon surprenante, que ces composés peuvent ensuite se condenser en chromophores ou colorants, molécules plus volumineuses qui restent piégées au sein de la kératine.

10 La demanderesse a ainsi constaté que les colorations obtenues sont résistantes aux shampooings et à la transpiration, stables à la lumière, aux intempéries et aux agents chimiques. En quelque sorte, la demanderesse a découvert un nouveau procédé de teinture présentant les avantages de la teinture dite d'oxydation sans en présenter les inconvénients, aucun agent oxydant n'étant utilisé.

15 La présente invention a donc pour objet l'utilisation pour la teinture des fibres kératiniques d'un composé à méthylène actif spécifique et d'un composé choisi parmi un aldéhyde spécifique, une cétone spécifique, une quinone et un dérivé de la diimino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone.

20 Un autre objet de l'invention est relatif aux compositions de teintures comprenant ces composés.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques consistant à appliquer sur les fibres un composé à méthylène actif spécifique et un composé choisi parmi un
25 aldéhyde spécifique, une cétone spécifique, une quinone et un dérivé de la di-iminoisoindoline ou de la 3-amino-isoindolone, soit simultanément, sous forme d'un mélange extemporané, soit de façon successive.

30 Un autre objet de l'invention consiste aussi en un agent de teinture pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lumière de la description.

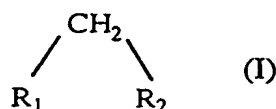
L'objet principal de la présente invention est donc
35 l'utilisation pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux humains, d'au

moins un composé à méthylène actif spécifique et d'au moins un composé choisi parmi un aldéhyde, une cétone, une quinone, et un dérivé de la diimino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone permettant d'obtenir, par réaction sans agent oxydant une coloration desdites fibres kératiniques.

Dans le cadre de la présente invention, un composé à méthylène actif se définit comme un groupement méthylène substitué par deux groupements à effet électro ou mésomère attracteur. De tels composés sont notamment décrits dans Advanced Organic Chemistry JERRY MARCH, 4ème édition Wiley Interscience pages 279, 741, 795.

Les composés à méthylène actif de la présente invention sont plus particulièrement choisis parmi :

1) les composés de formule (I) suivante:

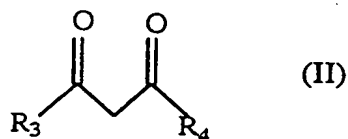


dans laquelle :

R_1 désigne un groupement $-\text{COR}$ ou $-\text{COOR}$ avec R désignant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle,

R_2 désigne les groupements désignés par R_1 , un groupement nitrile, un groupement aryle ou alkylaryle substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non ;

2) les composés de formule (II) suivante:

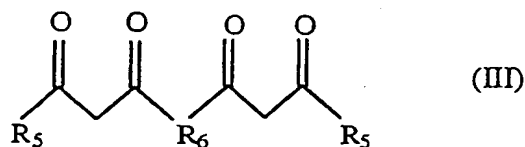


dans laquelle :

R₃ désigne les groupements désignés par R₂

5 R₄ désigne un groupement alkyle substitué ou non, un groupement acétyloxy, un groupement cycloalkyle, un groupement alkylaryle substitué ou non, un groupement aralkyle, un groupement aryle substitué ou non, un groupement aminoaryle substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non ;

10 3) les composés de formule (III) suivante:



dans laquelle :

R₅ désigne les groupements désignés par R₂

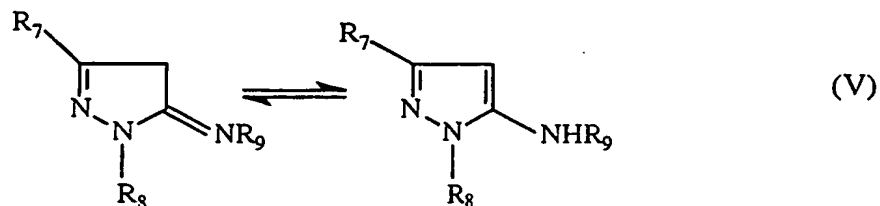
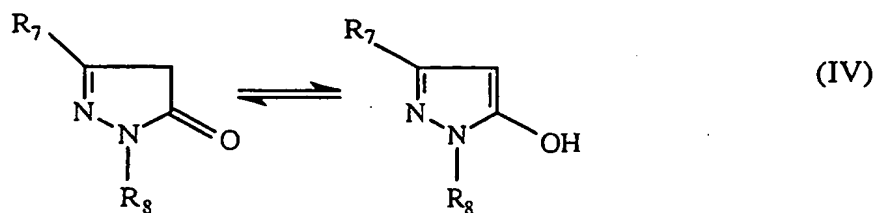
20 R₆ désigne un groupement aryle ou aralkyle substitué ou non, un groupement aminoaryle substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non ;

4) les dérivés de pyrazole (i) de formules (IV) et (V) suivantes :

25

30

35



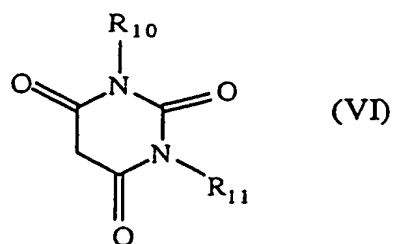
dans lesquelles :

15 R_7 et R_8 , identiques ou différents, désignent les groupements désignés par R_4 ,

R_9 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle substitué ou non;

et (ii) formés de deux cycles pyrazole de formule (IV) ou (V) reliés par R_7 ou R_8 ;

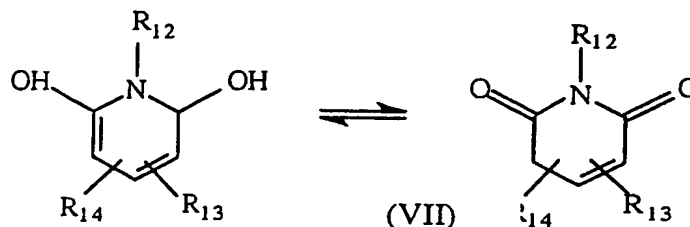
20 5) les dérivés d'acides barbituriques (i) de formule (VI) suivante :



dans laquelle :

30 R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, désignent un groupement alkyle substitué ou non, un groupement alcényle, un groupement cycloalkyle, un groupement alkylaryle ou un groupement aryle substitué ou non et (ii) les composés formés de deux cycles de formule (VI) reliés par R_{10} ou R_{11} ;

6) Les dérivés de pyridines de formule (VII) :



10

dans laquelle :

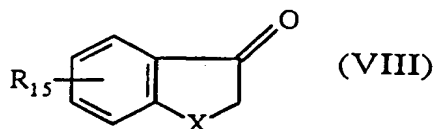
R_{12} désigne un groupement alkyle substitué ou non, un groupement aryle substitué ou non ;

15 R_{13} désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle substitué ou non, un groupement aryle substitué ou non ;

R_{14} désigne un atome d'hydrogène, un groupement nitrile, un groupement alkyle substitué ou non, un groupement COOR, R désignant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle substitué ou non.

20

7) les dérivés de formule (VIII) suivante :



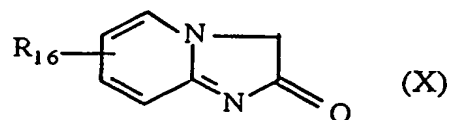
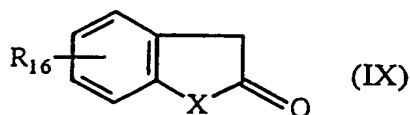
dans laquelle :

X désigne un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou un groupement NR' , R' désignant un groupement alkyle,

30 R_{15} désigne un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un groupement hydroxy, nitro, alkyle, alcoxy, carboxamide, sulfonamide ou nitrile.

8) les dérivés de formules (IX) et (X) suivantes:

35

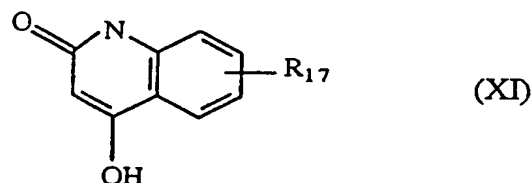


dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène, de soufre, d'azote, ou un groupement NR', R' désignant un groupement alkyle,

R₁₆ désigne les atomes et groupements désignés par R₁₅;

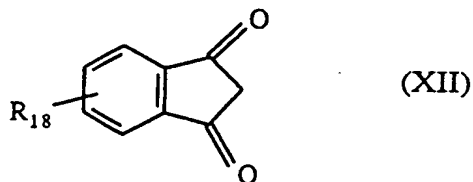
9) les dérivés de formule (XI) suivante :



dans laquelle :

R₁₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy ou un groupement alkyle substitué ou non ou un groupement aryle ou alkylaryle substitué ou non.

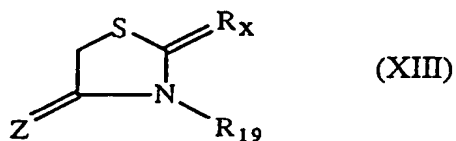
10) les dérivés d'indandione de formule (XII) suivante:



dans laquelle :

R₁₈ désigne un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un groupement nitro, alkyle, alkoxy, carboxamide, sulfonamide ou nitrile.

11) les dérivés de formule (XIII) suivante :



dans laquelle :

10

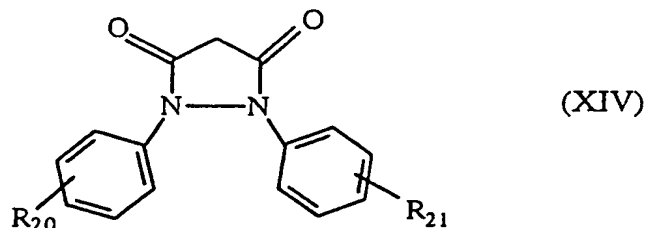
Z désigne O ou NR avec R = H ou alkyle

R_x désigne un atome de soufre, ou NR, R désignant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

R₁₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile ;

15

12) les dérivés de dioxopyrazole de formule (XIV) suivante:



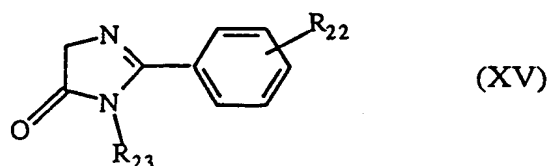
25

dans laquelle :

30 R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile.

13) les dérivés de 5-oxoimidazole de formule (XV) suivante :

35



5

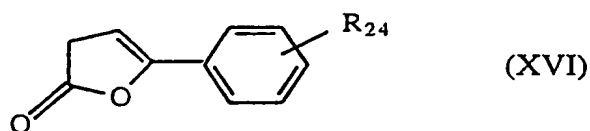
dans laquelle :

R_{22} désigne un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle

10 R_{23} désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile.

14) les dérivés de déhydrobutyrolactone de formule (XVI) suivante:

15



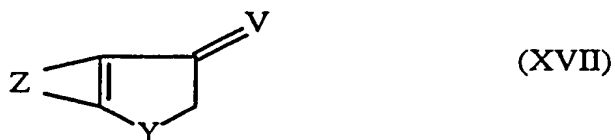
20

dans laquelle :

R_{24} désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile.

15) Les composés de formule (XVII) suivante :

25



30

dans laquelle :

Z forme un cycle aromatique

V désigne un atome d'oxygène ou un groupement $A \text{---} E$

dans lequel A ou E désigne un substituant ayant une constante de Hammett comprise entre 0,4 et 2,0 ou des substituants dont la somme

35

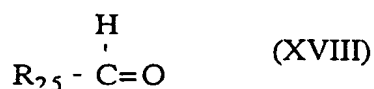
des constantes de Hammet est comprise entre 0,4 et 2,0

Y désigne Co, O, S, NR₁ lorsque V est différent d'un atome d'oxygène ou désigne CS, C = NR₂, SO, SO₂, avec R₁ ou R₂ désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

5 et parmi les sels cosmétiquement acceptables des composés définis ci-dessus.

Ils sont utilisés en combinaison avec au moins
un aldéhyde correspondant à la formule (XVIII) suivante:

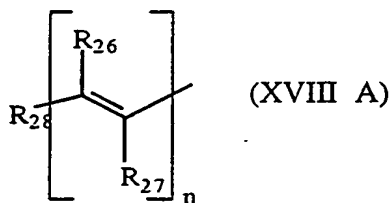
10



dans laquelle :

15

R₂₅ désigne un groupement de formule (XVIII A) suivante:



20

dans laquelle

25 R₂₆ et R₂₇, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle, alkylhydroxyalkyle, alcoxy, -CF₃ ou -OCF₃,

R₂₆ et R₂₇ peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, lesdits cycles pouvant être substitués ou non;

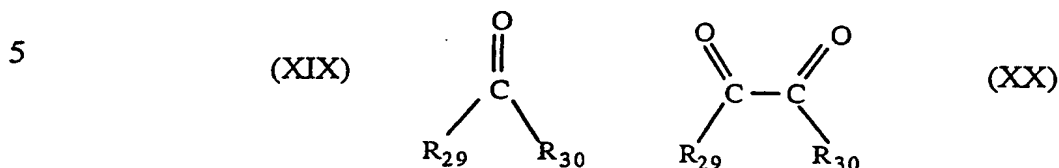
30 n désigne un nombre entier de 0 à 3,

R₂₈ désigne les substituants désignés par R₂₆, un groupement aryle, alkylaryle substitué ou non, un groupe hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons substitué ou non,

ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés;

35

une cétone correspondant aux formules (XIX) ou (XX)
suivantes:



10

dans lesquelles :

R₂₉ désigne les substituants désignés par R₂₅

R₃₀ désigne un groupement alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle, hydroxyalkyle, un groupement aryle, alkylaryle, un hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons substitué ou non,

15

R₂₉ et R₃₀ peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aryle à 5 ou 6 chaînons, ou un hétérocyclique comprenant des hétéroatomes tels que N ou S, ledit cycle pouvant lui-même être rattaché à un cycle aryle à 5 ou 6 chaînons ou à un hétérocycle comprenant des hétéroatomes tels que N ou S, lesdits cycles pouvant être substitués ou non,

20

ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés,

- une quinone et un dérivé de la di-imino-isoinndoline, ou de la 3-amino-isoinndolone permettant d'obtenir, par réaction sans agent oxydant, une coloration desdites fibres kératiniques.

25

Parmi les composés de formule (I), (II) et (III) on peut notamment citer l'acide malonique et ses esters, l'acide acetoacétique et ses dérivés.

30

Les composés de formule (IV) peuvent notamment être les suivants: pyrazolone(5), 3-méthyl-pyrazolone(5), 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone(5), 1-(b-cyanéthyl)-3-méthyl-pyrazolone(5), 1,-3diméthyl-pyrazolone(5), 1-(b-acétoxyéthyl)-3-méthyl-pyrazolone(5), 1-(o-chlorophényl)-3-méthyl-pyrazolone(5), 1-phényl-3-carbométhoxy-pyrazolone(5), 1-(3-aminophényl)-pyrazolone(5), 1-(4-aminophényl)-pyrazolone(5), 3-méthyl-pyrazolone(5)-1-carboxamide, 1-phényl-

35

pyrazolone(5)-3-carboxamide, amino-pyrazole, 1-phényl-5-amino-pyrazole, 1-benzyl-5-amino-pyrazole, 1-cyclohexyl-5-amino-pyrazole, 1-éthyl-3-méthyl-5-amino-pyrazole, 1-benzyl-3-phényl-5-amino-pyrazole, 1-isopentyl-5-amino-pyrazole, 1-furfuryl-5-amino-pyrazole,
5 2-méthyl-4H-pyrazolo(5)-[2,3-a]-benzimidazole, [1-(3-thia-cyclopentyl)-3-méthyl-pyrazolone(5)-S-dioxyde], 2-méthyl-1H-3,3a, 8-triaza-cyclopenta[a]indene.

Les dérivés d'acides barbituriques de formule (VI) peuvent être choisis parmi les acides di-n-butyl-, di-iso-butyl-, di-N-amyl-, di-iso-amyl-, di-n-hexyl-, di-benzyl-, di-β-phényléthyl-, di-cyclo-hexyl-,
10 di-phényl-, di-p-tolyl-, di-p-méthoxybenzyl-barbituriques ; les acides N-méthyl-N'-n-butyl-, N-méthyl-N'-benzyl-, N-méthyl-N'-β-phényléthyl-, N-méthyl-N'-γ-phénylpropyl-, N-méthyl-N'-γ-phénylbutyl-, N-méthyl-N'-α-isobutyl-γ-phenylpropyl-, N-méthyl-N'-
15 cyclohexyl-, N-méthyl-N'-phényl-, N-méthyl-N'-p-tolyl-, N-méthyl-N'-norbornylméthyl-barbituriques et les dérivés N-éthyl et N-n-butyl correspondants.

Les pyridines et pyridones de formule (VII), peuvent, par exemple, être la 2,6-dihydroxy-3-cyano-4-méthyl-pyridine, celles des
20 familles des cyanopyridones, aminonitropyridones et aminocyanopyridones et notamment : la N-méthyl-, 3-cyano-4-méthyl-6-hydroxy-pyridone-2, la N-éthyl-, 3-cyano-4-méthyl-6-hydroxy-pyridone-2, la N-b-méthoxyéthyl-3-cyano-4-méthyl-6-hydroxy-pyridone-
25 la 2,6-dihydroxy-3-cyano-4-méthyl-pyridine, la N-b-hydroxyéthyl-3-cyano-4-méthyl-6-hydroxy-pyridone-2, la N-butyl-, 3-cyano-4-méthyl-6-hydroxy-pyridone-2 et la N-phényl-, 3-cyano-4-méthyl-6-hydroxy-pyridone-2.

30 Les dérivés de formule (VIII) peuvent notamment être choisis parmi le 6-hydroxy-benzofurane-(2H)-one et le benzofurane 2-(H)-one.

Les dérivés de formule (IX) peuvent, par exemple, être :
- 1,3-dihydro-indol-2-one
35 - 3H-Benzofuran-2-one

- 1-Méthyl-1,3-dihydro-indol-2-one
- 5-Méthoxy-3H-benzofuran-2-one
- 5-Nitro-1,3-dihydro-indol-2-one
- 1-Méthyl-5-nitro-1,3-dihydro-indol-2-one
- 5 - 6-Méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-one
- 5-Chloro-1,3-dihydro-indol-2-one
- 5,6-Difluoro-1,3-dihydro-indol-2-one
- 6-Hydroxy-5méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-one
- 5,6-Diméthoxy-1,3-dihydro-indol-2-one
- 10 - 6-Trifluorométhyl-1,3-dihydro-indol-2-one.

Les dérivés de formule (X) peuvent, par exemple, être :

- Imidazo[1,2-a]pyridin-2-one
- 6-Bromo-imidazo[1,2-a]]pyridin-2-one.

15 Les dérivés de formule (XI) sont préférentiellement choisis parmi les dérivés pour lesquels R_{17} désigne un atome d'hydrogène comme par exemple la 2,4-dihydroxyquinoléine.

Les dérivés de formule (XII) correspondent notamment à la 1,3-indanedione.

20 Les dérivés de formule (XIII) sont préférentiellement choisis parmi la rhodamine et la 4-imino-4,5-dihydro-thiazol-2-ylamine.

Comme dérivés de formule (XIV), on peut citer le 1,2-diphényldioxopyrazole.

Les dérivés de formule (XV) sont notamment choisis parmi :

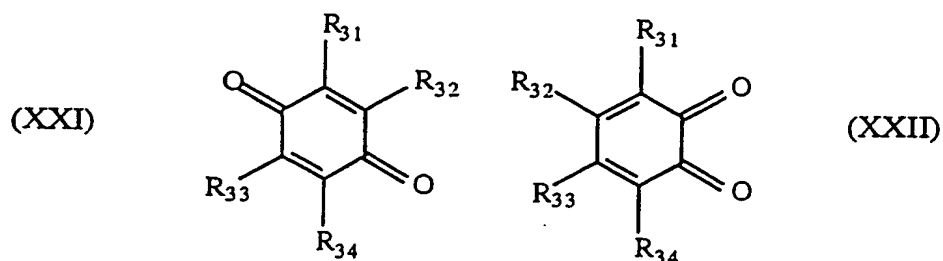
- 2-Phényl-3,5-dihydro-imidazol-4-one
- 25 - 3-Méthyl-2-p-tolyl-3,5-dihydro-imidazol-4-one.

Comme composé de formule (XVI), préféré, on peut citer le phényldihydrobutyrolactone.

Comme composés de formule (XVII) préférés on peut citer :

- 1,1-dioxo-1,2-dihydro-11,6-benzo[b]-thiophen-3-one, 2-(1,1-dioxo-
- 30 1,2-dihydro-11,6-benzo[b]-thiophen-3-ylidène)-malonitrile.

La quinone peut répondre aux formules (XXI) et (XXII) suivantes:



dans lesquelles :

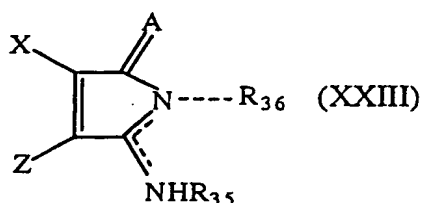
R_{31} désigne un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement sulfonique ou alcoxy.

R_{32} , R_{33} et R_{34} , identiques ou différents désignent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement hydroxy, alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle, alkylhydroxyalkyle, alkylsulfonyl, carboxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, (di-hydroxy)alkylaminoalkyle, ou alkyle-NR'R'' (avec R' et R'' désignant alkyle ou pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un groupement aryle, un groupe amino pouvant être substitué par un alkyle ou un hydroxyalkyle,

R_{31} et R_{32} , R_{31} et R_{33} ou R_{33} et R_{34} peuvent former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, substitué ou non;

ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

Les dérivés de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone peuvent être ceux correspondant à la formule (XXIII) suivante:



5

dans laquelle

10 R_{35} et R_{36} , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle, alkylhydroxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, (di-hydroxy)alkylaminoalkyle, ou un groupement alkyle $NR'R''$, avec R' et R'' désignant alkyle ou pouvant former conjointement avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons,

15

A désigne un atome d'oxygène ou NH ,

X et Z forment ensemble un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, substitué ou non;

20 ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

Parmi les composés préférés de formule (XVIII), on peut notamment citer le benzaldéhyde, les 2,3,4,monohydroxy-benzaldéhydes, les 2,3,4,monométhoxy-benzaldéhydes, les 25 2,3,4,monométhyl-benzaldéhydes, les (2,3), (2,4), (2,5), (2,6), (3,5)-dihydroxy benzaldéhydes, les (2,3), (2,4), (2,5), (2,6), (3,5)-diméthoxy benzaldéhydes, la vaniline, l'isovaniline, le syringaldéhyde, les ortho, iso, téré-phthaldéhyde, les (2,3), (2,4), (2,5), (2,6), (3,5)-diméthyl-benzaldéhydes, le 4-isopropyl-benzaldéhyde, 4-diméthylamino-benzaldéhyde, 4-diéthylaminol-benzaldéhyde, le pipéronal, les (2,6), 30 (3,5)-diméthyl-4-hydroxy-benzaldéhyde, les 2,3,4-mononitro-benzaldéhydes, le 2-hydroxy-3-méthoxy-benzaldéhyde, le 2-hydroxy-4-méthoxy-benzaldéhyde, le 2-hydroxy-5-méthoxy-benzaldéhyde, le 2-hydroxy-6-méthoxybenzaldéhyde, le 4-méthylthio-benzaldéhyde, les 35 (2,3,4), (2,4,6), (3,4,5), (2,4,5)-trihydroxy-benzaldéhydes, les

méthyles 2, 3 et 4-formylbenzoates, les 2,3,4-mono(2-hydroxyethoxy)-benzaldéhydes, le 4-nitro-3-hydroxy-benzaldéhyde, le 3-nitro-4-hydroxy-benzaldéhyde, le 2-nitro-4-hydroxy-benzaldéhyde, le 3-nitro-2-hydroxy-benzaldéhyde, les 2,3,4-monotrifluoro-benzaldéhydes, le
5 2,3-dihydroxy-4-méthoxy-benzaldéhyde, le 3,4-dihydroxy-5-méthoxy-benzaldéhyde, le 3,5 -dihydroxy-4-méthoxy-benzaldéhyde, le 3-méthoxy-2-nitrobenzaldéhyde, le 4-méthoxy-2-nitrobenzaldéhyde, le 2-méthoxy-3-nitrobenzaldéhyde, le 4-méthoxy-3-nitrobenzaldéhyde, les (2,3,4), (2,4,6), (3,4,5), (2,4,5)-triméthoxy-benzaldéhydes, la 5-
10 nitrovaniline, les (2,4), (2,6)-dinitrobenzaldéhydes, le pentaméthylbenzaldéhyde, le 4-méthylsulfonyl-benzaldéhyde, les acides 2,3,4-monoformylphénoxyacétiques, le 4-diéthylamino-salicylaldéhyde, le 4(3-diméthylaminopropoxy)-benzaldéhyde, le 2,3-dihydrobenzo(b)furan-5-carboxaldéhyde, le 1 et le 2 naphthaldéhyde, le 6 et 5
15 carboxaldéhyde-1,4-benzodioxane, les 2,4-monhydroxy-1-naphthaldéhydes, le 1-monhydroxy-2-naphthaldéhyde, le 1(4-formylphényl)-imidazole, le 4-pyrrolidinol-benzaldéhyde, les 2,4 monométhoxy-1-naphthaldéhydes, le 2,3-diméthyl-chroman-6-carboxaldéhyde, le 2,3,6,7-tétrahydro-1H,5H-pyrido(3,2,1-IJ)
20 Quinoline-9-carbaldéhyde, le 4 diméthylamino-1-naphthaldéhyde, le 9-anthraldéhyde, le 3-nitro-4-pyrrolidino-benzaldéhyde, le 3-nitro-4-pipéridino-benzaldéhyde, le 3-nitro-4-morpholino-benzaldéhyde, les pyridines 2,3,4-monocarboxaldéhydes, le 2,6-pyridinodicarboxaldéhyde, le 5-formyl-6-méthyluracil, le pyridoxale, les
25 quinoléïnes - 2,3,4-monocarboxaldéhydes, le 8-hydroxy-quinoléïne-2-carboxaldéhyde, les 2 et 3-furaldéhydes, les 2 et 3-thiénylcarboxaldéhydes, les 2 et 3-imidazo-carboxaldéhydes, le 2-pyrrolcarboxaldéhyde, le 5-nitro-2-furaldéhyde, le 5-(diméthylamino)-2-furaldéhyde, les 2,5 et 2,3-thiophène-dicarboxaldéhydes, le pyrazol-
30 3-carbaldéhyde, le 5-nitro-2-thiophène-carboxaldéhyde, le 5-nitro-3-thiophénecarboxaldéhyde, l'indole-3-carboxaldéhyde, le N-méthyl-indole-3-carboxaldéhyde, le 2-méthyl-indole-3-carboxaldéhyde, les 4,5,6,7-monométhyl-indole-carboxaldéhyde et l'acide 5-formyl-2-furansulfonique.

35 Les cétones de formules (XIX) et (XX) peuvent être choisies

parmi la 2,3 indolinedione, la 2,3-butanedione, la 2,3-pentanedione, la (2,3), (3,4)-hexanedione, la 1-phényl-1,2-propanedione, le benzyl, le furil, le 2,2'-pyridil, le nitro-benzyl, l'anisil, le 3,3'-diméthoxybenzyl, le 4,4'-bis(diméthylamino)benzyl, la
5 camphoroquinone, le cyclohexane-1,2-dione, l'isatine, la N-méthyl-
isatine, la 4,5,6,7-monométhyl-isatine, la (4,5),(4,7),(5,7),(6,7)-
diméthyl-isatine, la N-éthyl-isatine, la N-hydroxyméthyl-isatine, la
5,6,7 monométhoxy-isatine, la 4,5,6,7 monochloro-isatine, la 4,5,6,7
monobromo-isatine, la N-isopropyl-isatine, la N-butyl-isatine, la N-
10 propyl-isatine, la 5-nitro-isatine, l'acide 5-sulfonique-isatine, la 2,4,5-
trihydroxypyrimidine, l'alloxane, la 1,3-diméthyl-hexahydro-2,4,5,6-
pyrimidinetetraone, la ninhydrine, la chinisatine, le 1,3-indenedione,
l'acide squarique, l'acide croconique, la 3,4-diméthoxy-3-cyclobutène-
1,2-dione, la 3,4-éthoxy-3-cyclobutène-1,2-dione, la 3,4-isopropoxy-3-
15 cyclobutène-1,2-dione, la 3,4-di-N-butoxy-3-cyclobutène-1,2-dione,
l'acide rhodizonique, l'oxindole, la N-méthyl-2-indolinone, la N-
méthyl-nitro-2-indolinone, le 6-méthoxyoxindole, le 5,6-
diméthoxyoxindole et les 5 et 6-monochlorooxindole.

Les quinones préférées de formules (XXI) et (XXII) sont,
20 entre autres, la 1,4 naphtoquinone, la spinulosine, l'atromentine,
l'aurentioglyocladine, la 2,5-dihydroxy-6-méthylbenzoquinone, la 2-
hydroxy-3-méthyl-6-méthoxylbenzoquinone, la 2,5-dihydroxy-3,6-
diphénylbenzoquinone, la 2,3-diméthyl-5-hydroxy 6-méthoxy-
benzoquinone, la 2,5-dihydroxy 6-isopropyl-benzoquinone, la
25 lawsone, la juglone, la fafioline, la naphthazarine, la naphtopurpurine,
le lapachol, la plumbagine, la chloroplumbagine, la drosérone, la
shikonine, la 2-hydroxy-3-méthyl-1,4-naphtoquinone, la 3,5-
dihydroxy-1,4-naphtoquinone, la 2,5-dihydroxy-1,4-naphtoquinone, la
2-méthoxy-5-hydroxy-1,4-naphtoquinone, la 3-méthoxy-5-hydroxy-
30 1,4-naphtoquinone, la (1,4),(1,2)naphtoquinone, la 4,5-diméthoxy-1,2-
benzoquinone, la phenanthrènequinone et l'acide 4-
sulfonique(1,2)naphtoquinone.

Les dérivés de formule (XXIII) sont notamment représentés
par la 3-imino-3H-isoindol-ylamine, la 3-imino-4-méthyl-3H-isoindol-
35 ylamine, la 3-imino-4-terbutyl-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-7-

nitro-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-amino-1-imino-1H-isoindol-4-ol, la
3-imino-7-isopropoxy-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-7-(2,2,2-
trifluoroéthoxy)-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-7-éthoxy-3H-
isoindol-1-ylamine, la 3-imino-7-butoxy-3H-isoindol-1-ylamine,
5 l'acide 3-amino-1-imino-1H-isoindole-4-sulfonique, la 3-imino-7-
chloro-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-méthyl-3H-isoindol-1-
ylamine, la 3-imino-5-éthyl-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-
terbutyl-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-amino-3H-isoindol-1-
ylamine, la N-(1-amino-3-imino-3H-isoindol-5-yl)-acétamide, la 3-
10 imino-5-nitro-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-fluoro-3H-
isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-chloro-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-
imino-5-méthylsulfanyl-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-méthoxy-
3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-éthoxy-3H-isoindol-1-ylamine, la
3-imino-5-propoxy-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-isopropoxy-
15 3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-butoxy-3H-isoindol-1-ylamine, la
3-imino-5-isobutoxy-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-terbutoxy-
3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-(2,2,2-trifluorométhyl)-3H-
isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5-(2,2,2-trifluoroéthoxy)-3H-isoindol-
1-ylamine, la 3-imino-5-méthanesulfonyl-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-
20 imino-5,6-diméthyl-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5,6-diéthyl-3H-
isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5,6-diméthoxy-3H-isoindol-1-ylamine,
la 3-imino-5,6-diéthoxy-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5,6-
dibutoxy-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5,6-bis-trifluorométhyl-
3H-isoindol-1-ylamine, la 3-imino-5,6-dichloro-3H-isoindol-1-
25 ylamine, la 5,6-bis-éthoxyméthyl-3-imino-3H-isoindol-1-ylamine, la
3-amino-1-imino-1H-isoindol-4,7-diol, la 4,7-dichloro-3-imino-3H-
isoindol-1-ylamine, la 4,5,7-trichloro-3-imino-N6,N6-diméthyl-3H-
isoindol-1,6-diamine, la 4,5,6,7-tétrachloro-3-imino-3H-isoindol-1-
ylamine, la 4,5,6,7-tétrafluoro-3-imino-3H-isoindol-1-ylamine, la 3-
30 butylimino-3H-isoindol-1-ylamine, la 2-(3-amino-isoindol-1-
ylidèneamino)-éthanol, la 3-(3-amino-isoindol-1-ylidèneamino)-3-
méthyl-pentane-1,5-diol, la N-(3-amino-isoindol-1-ylidène)-guanidine,
la 7-imino-7H-pyrrolo[3,4-b]pyridin-5-ylamine, la 7-imino-7H-
pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5-ylamine, la 7-imino-2,3-diméthyl-7H-
35 pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5-ylamine, la 7-imino-7H-[1,4]dithiino[2,3-c]

pyrrol-5-ylamine, la 7-imino-2,3-diméthyl-7H-[1,4]dithiino[2,3-c]
pyrrol-5-ylamine, la 7-imino-2,3-dihydro-7H-[1,4]dithiino[2,3-
c]pyrrol-5-ylamine, la 7-imino-2-méthyl-2,3-dihydro-7H-[1,4]dithiino
[2,3-c]pyrrol-5-ylamine, la 3-amino-isoindol-1-one, la 3-amino-7-
5 méthyl-isoindol-1-one, la 3-amino-7-hydroxyméthyl-isoindol-1-one, la
3-amino-7-chloro-isoindol-1-one, la 3-amino-4-chloro-isoindol-1-one,
l'acide 3-amino-1-oxo-1H-isoindole-4-sulfonique, la 3-amino-4-nitro-
isoindol-1-one, la 3-amino-6-nitro-isoindol-1-one, la 3-amino-6-
méthyl-isoindol-1-one, la 3-amino-6-chloro-isoindol-1-one, la 3-
10 amino-6-bromo-isoindol-1-one, la 3-amino-6-méthylsulfanyl-isoindol-
1-one, la 3-amino-6-méthoxy-isoindol-1-one, la 3-amino-5-chloro-
isoindol-1-one, la 3-amino-5-fluoro-isoindol-1-one, la 3-amino-5-
méthoxy-isoindol-1-one, la 3-amino-5-nitro-isoindol-1-one, l'ester
éthylque de l'acide 3-amino-1-oxo-1H-isoindole-5-carboxylique, la 3-
15 amino-5,6-dichloro-isoindol-1-one, la 3-amino-5,6-dibromo-isoindol-
1-one, la 3-amino-4,7-dichloro-isoindol-1-one, la 3-amino-4,5,7-
trichloro-isoindol-1-one, la 3-amino-4,5,6,7-tétrachloro-isoindol-1-
one, la 3-amino-4,5,7-trichloro-6-méthylsulfanyl-isoindol-1-one, la 3-
amino-4,5,6,7-tétrabromo-isoindol-1-one, la 3-amino-4,5,6,7-
20 tétrafluoro-isoindol-1-one, la 3-méthylamino-isoindol-1-one, la 3-
éthylamino-isoindol-1-one, la 3-propylamino-isoindol-1-one, la 3-
diméthylamino-isoindol-1-one, la 7-éthylamino-pyrrolo[3,4-b]pyridin-
5-one, la 7-amino-pyrrolo[3,4-b]pyridin-5-one, la 3-amino-
pyrrolo[3,4-c]pyridin-5-one, la 3-amino-6-méthyl-pyrrolo[3,4-
25 c]pyridin-1-one, la 5-amino-pyrrolo[3,4-b]pyridin-7-one, la 7-amino-
pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5-one, la 7-amino-2-méthyl-pyrrolo[3,4-
b]pyrazin-5-one, la 7-amino-2,3-diméthyl-pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5-
one, la 7-amino-2,3-dihydro-[1,4]dithiino[2,3-c]pyrrol-5-one, la 3-
imino-2-méthyl-2,3-dihydro-isoindol-1-one, la 3-imino-2-éthyl-2,3-
30 dihydro-isoindol-1-one, la 3-imino-2-propyl-2,3-dihydro-isoindol-1-
one, la 2-hydroxyméthyl-3-imino-2,3-dihydro-isoindol-1-one, la 2-(2-
hydroxyéthyl)-3-imino-2,3-dihydro-isoindol-1-one, l'acide 2-(1-imino-
3-oxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-éthane sulfonique, l'acide 3-(1-
imino-3-oxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-propionique, la 2-(3-
35 hydroxypropyl)-3-imino-2,3-dihydro-isoindol-1-one et la 5-imino-6-

méthyl-5,6-dihydro-pyrrolo[3,4-b]pyridin-7-one.

Dans le cadre de la présente invention:

Les atomes d'halogène désignent préférentiellement un atome de fluor, de chlore, de bromure ou d'iode.

5 Les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyles, alkylhydroxyalkyle, alkylesulfonyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, dihydroxyaminoalkyle peuvent être linéaires ou ramifiés.

10 Les groupements alkyle désignent notamment les groupements de 1 à 20 atomes de carbone, comme par exemple, les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-propyle, butyle, n-butyle, tert-butyle, pentyle, n-pentyle, isopentyle, n-hexyle, isohexyle, heptyle, octyle, nonyle, decyle, undecyle, dodecyle et pentadecyle. Préférentiellement, les groupements alkyle désignent un
15 groupement de 1 à 6 atomes de carbone;

ces groupements alkyle peuvent être substitués; par exemple, par un atome d'halogène, un radical cyano ou hydroxy, et peuvent ainsi représenter les radicaux trifluorométhyle, δ -chloropropyle, β -cyanoéthyle ou β -hydroxyéthyle.

20 Parmi les groupements monohydroxyalkyle, on peut notamment citer les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

25 Parmi les radicaux polyhydroxyalkyle, on peut par exemple citer les radicaux dihydroxyéthyle, dihydroxypropyle, trihydroxypropyle et dihydroxybutyle.

Les groupements alcoxy désignent un groupement -O-R, R représentant un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

30 Les groupements alcényles désignent un radical monovalent correspondant aux carbones éthyléniques, tels que, par exemple, alkyle ou 3,3diméthylallyle.

Les groupements acétyloxy désignent un groupement -O-CO-R, R représentant un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Parmi les radicaux cycloalkyle, on peut notamment citer le cyclohexyle et le cyclopentyle.

35 Parmi les radicaux aryle, qui peuvent être mono ou

polycycliques, on peut notamment citer les groupements phényle ou naphthyle.

Parmi les hétérocycles, qui peuvent être mono ou polycycliques et contenant un ou plusieurs hétéroatomes, on peut citer
5 les cycles thiophène, pyrrole, imidazole, pyrazole, triazole, thiazole, furane, benzofurane, benzimidazole, benzothiazole, pyridyle, benzoxazole, quinolyle, quinoxyle, quinoxalyle ou naphthyle.

Parmi les radicaux alkylaryle, on peut notamment citer le groupement benzyle, phénéthyle ou naphthylméthyle.

10 Les groupements aminoaryle désignent les groupements NHR, R représentant un radical aryle.

Dans le cadre de la présente invention, les radicaux cycloalkyles, aryle et les hétérocycles peuvent être substitués ou polysubstitués par exemple par un halogène, par un alkyle en C₁-C₄,
15 un alkoxy en C₁-C₄, un groupe nitro, un groupe hydroxy, un groupe carboxylique, un groupe acétyloxy en C₁-C₄, un groupe carboxamide, un groupe sulfonamide, sulfonique, nitrile, -CF₃, en -OCF₃, ou par un radical cycloalkyle ou aryle pouvant être substitué par un alkyle en C₁-C₄.

20 Dans le cadre de la présente invention, les formules (I) à (XXIII) ne sont pas limitées à celles spécifiquement décrites mais comprennent aussi leurs formes tautomères quand elles existent.

Au sens de la présente invention, les sels cosmétiquement acceptables des composés précités peuvent être des chlorhydrates, des
25 sulfates, des bromhydrates ou des tartrates.

Les compositions de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, conformes à la présente invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un composé à méthylène
30 actif tel que défini ci-dessus et au moins un composé choisi parmi un aldéhyde de formule (XVIII), une cétone de formule (XIX) ou (XX), une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone tel que défini ci-dessus, dans un milieu approprié pour la teinture.

35 Préférentiellement, le composé à méthylène actif de ces

compositions est choisi parmi le benzofuran(2H)one, le benzoylacétonitrile, le 5-amino-2H-pyrazol-3-ol et le 4-imino-4,5-dihydro-thiazol-2-ylamine.

5 Dans une forme de réalisation préférée de l'invention, le composé choisi parmi un aldéhyde de formule (XVIII), une cétone de formule (XIX) ou (XX), une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone est choisi parmi la naphtoquinone, l'isatine, la N-méthylisatine, la 3-imino-3H-isoindol-1-ylamine, la 4-diméthylaminobenzaldéhyde et la 4-
10 diméthylaminonaphtaldéhyde.

Le composé à méthylène actif peut être présent dans une concentration allant de 0,01 à 10 %, et préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Le composé choisi parmi un aldéhyde de formule (XVIII), une cétone de formule (XIX) ou (XX), une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone peut être présent dans une concentration allant de 0,01 à 10 % et préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Le milieu approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, et plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, l'éthylèneglycol et ses éthers
25 monométhylique, monoéthylique et monobutylique, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations
30 comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que les mono- et di-éthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique, à des
35 concentrations comprises entre environ 0,05 et 10% en poids.

On peut encore ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs bien connus de l'état de la technique et de type anionique, cationique, non-ionique, amphotère, zwitterionique ou leurs mélanges, de préférence en une proportion comprise entre environ 0,1 et 50% en poids et avantageusement entre environ 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

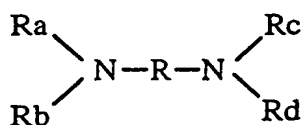
On peut également utiliser des agents épaississants dans une proportion allant d'environ 0,2 à 20%.

Ladite composition tinctoriale peut contenir en outre divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en teinture des matières kératiniques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier par exemple de 2 à 11 et de préférence de 5 à 10, et pouvant être ajusté au moyen d'agents d'alcalinisation ou d'agents d'acidification ou de tampons antérieurement bien connus.

Comme agents alcalinisants, on peut citer l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono- di- et tri- éthanolamines et leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, et les composés de formule :



dans laquelle, R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄; Ra, Rb, Rc et

Rd, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 .

5 Les agents acidifiants sont classiquement des acides minéraux ou organiques comme par exemple les acides chlorhydriques, tartrique, citrique et phosphorique.

Parmi les tampons, on peut citer par exemple, le phosphate diacide de potassium/hydroxyde de sodium.

10 La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. En particulier, elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

15 Conformément à la présente invention, le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites fibres un composant (A) constitué d'une composition renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé à méthylène actif tel que défini ci-dessus, et un
20 composant (B) constitué d'une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé choisi parmi un aldehyde de formule (XVIII), une cétone de formule (XIX) ou (XX), une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone tel que, par exemple, un de ceux définis ci-dessus, de
25 façon à permettre le développement d'une teinture sur lesdites fibres kératiniques.

Dans une forme de réalisation préférée du procédé de l'invention, les composants (A) et (B) sont mélangés juste avant
30 emploi, puis la composition résultante est immédiatement appliquée sur les fibres kératiniques, et laissée agir pendant 1 à 60 minutes et préférentiellement de 1 à 30 minutes ; les fibres kératiniques étant ensuite rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau, puis séchées.

35 Un autre procédé de la présente invention consiste

essentiellement à appliquer sur les fibres kératiniques le composant (A), suivi ou précédé de l'application sur lesdites fibres du composant (B), à laisser agir chaque composant pendant 1 à 60 minutes et préférentiellement de 1 à 30 minutes, à procéder éventuellement au rinçage à l'eau entre chaque application; les fibres kératiniques étant ensuite rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau, puis séchées.

Un objet de l'invention est aussi constitué par un agent de teinture pour les fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'il est constitué par les composants (A) et (B) stockés sous forme séparée, tels que définis ci-dessus.

Les composants (A) et (B) sont destinés, soit à être mélangés tous juste avant emploi, soit à être appliqués de façon successive sur les fibres à traiter.

Selon une forme de réalisation, on peut conditionner les différents composants (A) et (B) dans un dispositif à plusieurs compartiments encore appelé "kit de teinture" comportant tous les composants destinés à être appliqués pour une même teinture sur les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en applications successives avec ou sans prémélange.

De tels dispositifs peuvent comporter un premier compartiment contenant le composant (A) renfermant le composé à méthylène actif et un second compartiment comportant le composant (B) renfermant le composé choisi parmi un aldéhyde, une cétone, une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone.

Une autre variante peut également consister à stocker le composant (A) ou le composant (B) dans un milieu solvant anhydre et à prévoir un troisième compartiment contenant un milieu aqueux approprié pour la teinture et cosmétiquement acceptable. Dans ce cas, on mélange tout juste avant l'emploi le contenu du troisième compartiment dans l'un ou l'autre ou les deux compartiments contenant les composants anhydres (A) et (B) ou alors on mélange avant emploi les trois compartiments.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

5

10

15

20

25

30

35

EXEMPLES

Exemple 1

5 On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

3-imino-3H-isoindol-1-ylamine	0,435	g
benzofuran-(2H)-one	0,402	g
alcool éthylique	30,0	g
eau	qsp	100
		g

10

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune citron.

15

Exemple 2

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

4-diméthylaminobenzaldéhyde	0,447	g
20 benzofuran-(2H)-one	0,402	g
alcool éthylique	30,0	g
eau	q.s.p.	100,
		g

25 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanents à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance orange vif.

Exemple 3

30

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

1,4-naphtoquinone	0,447	g
35 benzofuran-(2H)-one	0,402	g

alcool éthylique		30,0	g
eau	q.s.p.	100,	g

5 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance violet foncé.

Exemple 4

10 On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

isatine		0,441	g
benzofuran-(2H)-one		0,402	g
alcool éthylique		30,0	g
eau	q.s.p.	100,	g

15 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux décolorés et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance cuivré.

20 Exemple 5

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

	3-imino-3H-isoindol-1-ylamine	0,435	g
	benzoylacétonitrile	0,435	g
25	alcool éthylique	30,0	g
	eau	q.s.p.	100, g

30 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux décolorés et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune moutarde.

Exemple 6

35 On a préparé juste avant emploi la composition de teinture

suivante:

	4-diméthylaminobenzaldéhyde	0,447	g
	benzoylacétonitrile	0,402	g
	alcool éthylique	30,0	g
5	eau	q.s.p. 100,	g

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance orange rouge vif.

Exemple 7

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

15	1,4-naphtoquinone	0,474	g
	benzoylacétonitrile	0,435	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	q.s.p. 100,	g

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance noisette.

Exemple 8

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

	isatine	0,441	g
	benzoylacétonitrile	0,435	g
	alcool éthylique	30,0	g
30	eau	q.s.p. 100,	g

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux décolorés et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance cuivré rouge.

Exemple 9

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

5	3-imino-3H-isoindol-1-ylamine	0,435	g
	6-hydroxy-benzofuran-(2H)-one	0,450	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100

10 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune doré.

Exemple 10

15 On a préparé juse avant emploi la composition de teinure suivante:

	4-diméthylaminobenzaldéhyde	0,447	g
	6-hydroxy-benzofuran-(2H)-one	0,450	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100

20

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune orangé.

25

Exemple 11

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

	1,4-naphtoquinone	0,474	g
30	6-hydroxy-benzofuran-(2H)-one	0,450	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100

35 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser

pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance noisette.

5 **Exemple 12**

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

	isatine		0,441	g
	6-hydroxy-benzofuran-(2H)-one		0,450	g
	alcool éthylique		30,0	g
10	eau	qsp	100	g

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune légèrement cuivré.

Exemple 13

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

20	3-imino-3H-isoinol-1-ylamine		0,435	g
	5-amino-2H-pyrazol-3-ol		0,297	g
	alcool éthylique		30,0	g
	eau	qsp	100	g

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux décolorés et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance beige doré.

Exemple 14

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

5	4-diméthylaminobenzaldéhyde	0,447	g
	5-amino-2H-pyrazol-3-ol	0,297	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100
			g

- 10 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune orangé.

Exemple 15

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

	1,4-naphtoquinone	0,474	g
	5-amino-2H-pyrazol-3-ol	0,297	g
20	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100
			g

- 25 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance marron doré.

Exemple 16

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

30	3-imino-3H-isoindol-1-ylamine	0,435	g
	3-amino-1-phényl-2-pyrazolin-5-one	0,525	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100
			g

35

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de naturels à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune vert.

5

Exemple 17

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

10	4-diméthylaminobenzaldéhyde	0,447	g
	3-amino-1-phényl-2-pyrazolin-5-one	0,525	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100
			g

15

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux décolorés on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance orange vif.

20

Exemple 18

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

	1,4-naphtoquinone	0,474	g
25	3-amino-1-phényl-2-pyrazolin-5-one	0,525	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100
			g

30

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance marron foncé.

35

Exemple 19

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

5	3-imino-3H-isoindol-1-ylamine, Hcl	0,435	
	g		
	4-imino-4,5-dihydro-thiazol-2-ylamine	0,454	g
	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100 g

10 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance orangé vif.

Exemple 20

On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

15	3-imino-3H-isoindol-1-one	0,438	g
	4-imino-4,5-dihydro-thiazol-2-ylamine, Hcl	0,454	g
20	alcool éthylique	30,0	g
	eau	qsp	100 g

25 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance jaune.

Exemple 21

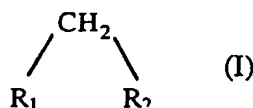
30 On a préparé juste avant emploi la composition de teinture suivante:

	4-diméthylaminobenzaldéhyde	0,447	g
	4-imino-4,5-dihydro-thiazol-2-ylamine, Hcl	0,454	g
	alcool éthylique	30,0	g
35	eau	qsp	100 g

REVENDICATIONS

1. Utilisation, pour la teinture des fibres kératiniques, d'au moins un composé à méthylène actif comportant un groupement méthylène substitué par deux groupements à effet électro- ou mésomère attracteur choisi parmi :

1) les composés de formule (I) suivante:

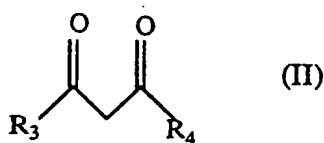


dans laquelle :

R₁ désigne un groupement -COR ou -COOR avec R désignant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle,

R₂ désigne les groupements désignés par R₁, un groupement nitrile, un groupement aryle ou alkylaryle substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non ;

2) les composés de formule (II) suivante:

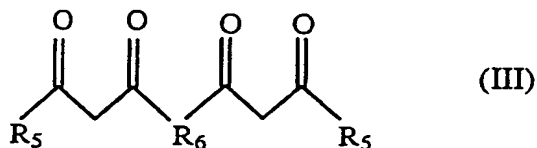


dans laquelle :

R₃ désigne les groupements désignés par R₂

R₄ désigne un groupement alkyle substitué ou non, un groupement acétyloxy, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle substitué ou non, un groupement aminoaryle substitué ou non, un groupement alkylaryle substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non;

3) les composés de formule (III) suivante :

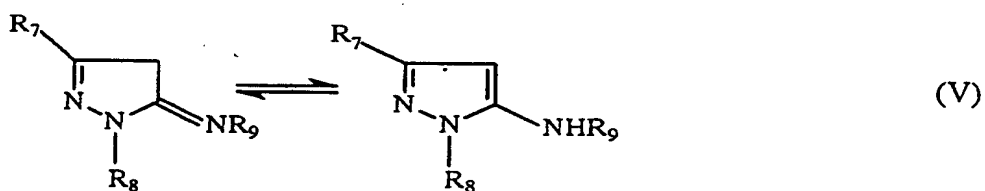
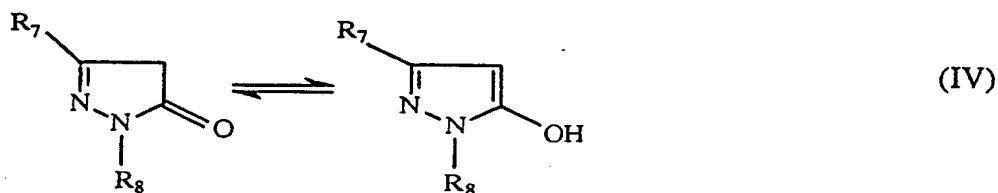


10 dans laquelle :

R_5 désigne les groupements désignés par R_2

R_6 désigne un groupement aryle ou aralkyle substitué ou non, un groupement aminoaryle substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non;

15 4) les dérivés de pyrazole (i) de formules (IV) et (V) suivantes :



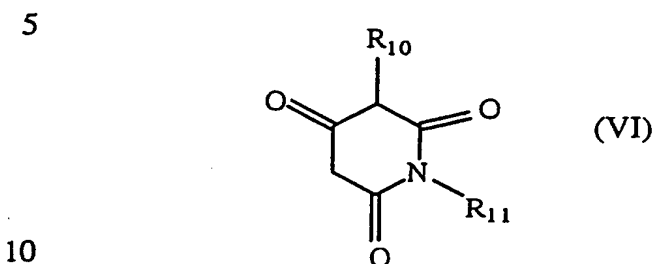
30 dans lesquelles:

R_7 et R_8 , identiques ou différents, désignent les groupements désignés par R_4 ,

R_9 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle substitué ou non;

35 et (ii) formés de deux cycles pyrazole de formule (IV) ou (V) reliés par R_7 ou R_8 ;

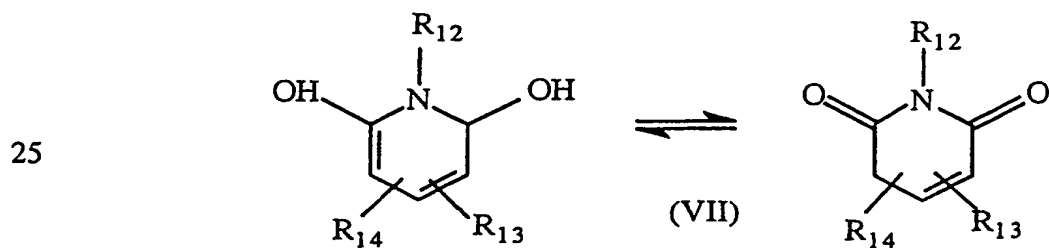
5) les dérivés d'acides barbituriques (i) de formule (VI) suivante:



dans laquelle:

15 R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, désignent un groupement alkyle substitué ou non, un groupement alcényle, un groupement cycloalkyle, un groupement alkylaryle ou un groupement aryle substitué ou non et (ii) formés de deux cycles de formule (VI) reliés par R_{10} ou R_{11} ;

20 6) Les dérivés de pyridines de formule (VII) :



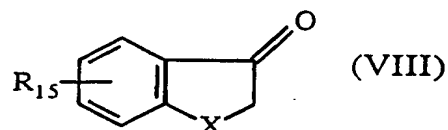
30 dans laquelle :

R_{12} désigne un groupement alkyle substitué ou non, un groupement aryle substitué ou non ;

35 R_{13} désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle substitué ou non, un groupement aryle substitué ou non ;

R_{14} désigne un atome d'hydrogène, un groupement nitrile, un groupement alkyle substitué ou non, un groupement COOR, R désignant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle substitué ou non ;

5 7) les dérivés de formule (VIII) suivante :



10

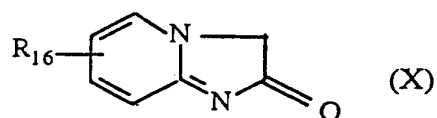
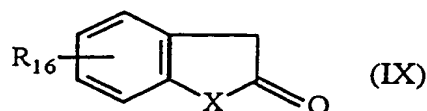
dans laquelle :

X désigne un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou un groupement NR', R' désignant un groupement alkyle,

15 R_{15} désigne un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un groupement hydroxy, nitro, alkyle, alcoxy, carboxamide, sulfonamide ou nitrile ;

8) les dérivés de formules (IX) et (X) suivantes:

20



25

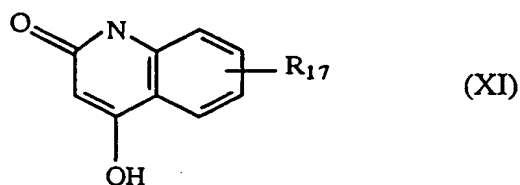
dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène, de soufre, d'azote, ou un groupement NR', R' désignant un groupement alkyle,

30 R_{16} désigne les atomes et groupements désignés par R_{15} ;

9) les dérivés de formule (XI) suivante :

35



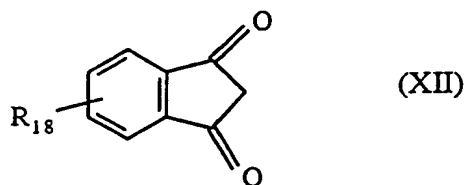
5

dans laquelle :

R_{17} désigne un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy ou un groupement alkyle substitué ou non ; ou un groupement aryle ou alkylaryle substitué ou non.

10

10) les dérivés d'indandione de formule (XII) suivante:



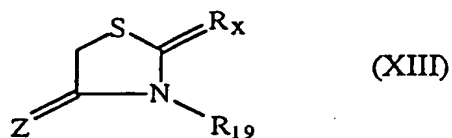
15

dans laquelle :

R_{18} désigne un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un groupement nitro, alkyle, alkoxy, carboxamide, sulfonamide ou nitrile.

20

11) les dérivés de formule (XIII) suivante :



25

30

dans laquelle :

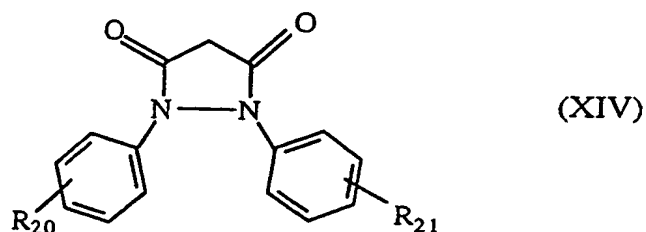
Z désigne O, ou NR avec R = H ou alkyle

R_x désigne un atome de soufre, ou NR, R désignant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

35

R_{19} désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile ;

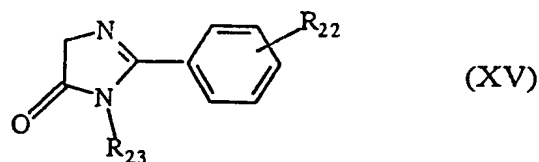
12) les dérivés de dioxopyrazole de formule (XIV) suivante:



dans laquelle :

15 R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile ;

13) les dérivés de 5-oxoimidazole de formule (XV) suivante :

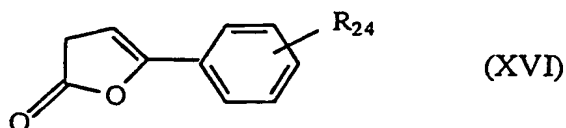


dans laquelle :

R_{22} désigne un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle

R_{23} désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile ;

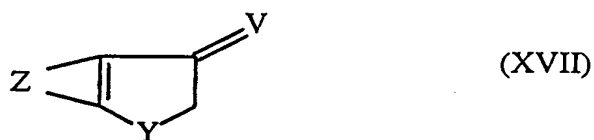
14) les dérivés de déhydrobutyrolactone de formule (XVI) suivante:



5 dans laquelle :

R_{24} désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcoxy, nitro ou nitrile ;

10 15) Les composés de formule (XVII) suivante :



15 dans laquelle :

Z forme un cycle aromatique

V désigne un atome d'oxygène ou un groupement dans lequel A ou E désigne un substituant ayant une constante de Hammet comprise entre 0,4 et 2,0 ou des substituants dont la somme des constantes de Hammet est comprise entre 0,4 et 2,0

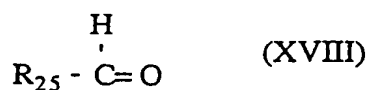
20 Y désigne Co, O, S, NR_1 lorsque V est différent d'un atome d'oxygène ou désigne CS, $C = NR_2$, SO, SO_2 , avec R_1 ou R_2 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

25 et parmi les sels cosmétiquement acceptables des composés définis ci-dessus;

et d'au moins

un aldéhyde correspondant à la formule (XVIII) suivante:

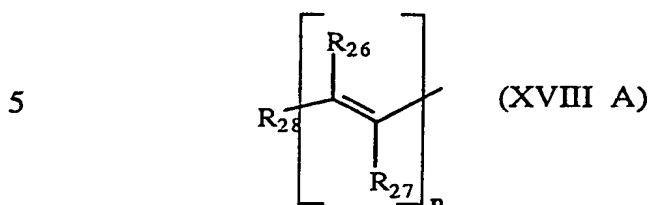
30



35

dans laquelle :

R₂₅ désigne un groupement de formule (XVIII A) suivante:



10

dans laquelle

R₂₆ et R₂₇, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle, alkylhydroxyalkyle, alcoxy, -CF₃ ou -OCF₃,

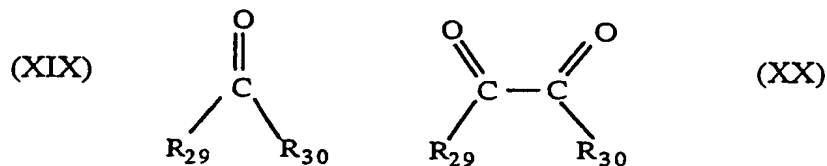
15 R₂₆ et R₂₇ peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, lesdits cycles pouvant être substitués ou non;

n désigne un nombre entier de 0 à 3,

20 R₂₈ désigne les substituants désignés par R₂₆, un groupement aryle, alkylaryle substitué ou non, un groupe hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons substitué ou non,

ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés;

25 une cétone correspondant aux formules (XIX) ou (XX) suivantes:



30

dans lesquelles :

R₂₉ désigne les substituants désignés par R₂₅

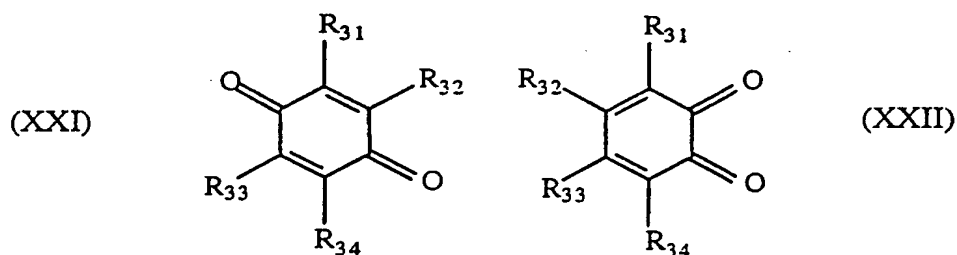
35 R₃₀ désigne un groupement alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle,

alkylhydroxyalkyle, un groupement aryle, alkylaryle, un hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons substitué ou non,

R₂₉ et R₃₀ peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aryle à 5 ou 6 chaînons, ou un hétérocyclique comprenant des hétéroatomes tels que N ou S, ledit cycle pouvant lui-même être rattaché à un cycle aryle à 5 ou 6 chaînons ou à un hétérocycle comprenant des hétéroatomes tels que N ou S, lesdits cycles pouvant être substitués ou non, ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés,

une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline, ou de la 3-amino-isoindolone permettant d'obtenir, par réaction sans agent oxydant, une coloration desdites fibres kératiniques.

2. Utilisation selon la revendications 1 caractérisée en ce que la quinone correspond aux formules (XXI) et (XXII) suivantes :



dans lesquelles :

R₃₁ désigne un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement sulfonique ou alcoxy.

R₃₂, R₃₃ et R₃₄, identiques ou différents désignent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement hydroxy, alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle, alkylhydroxyalkyle, alkylsulfonyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, (di-hydroxy)alkylaminoalkyle, ou alkyle-NR'R'' (avec R' et R'' désignant alkyle ou pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un groupement aryle, un groupe amino pouvant être substitué par un alkyle ou un

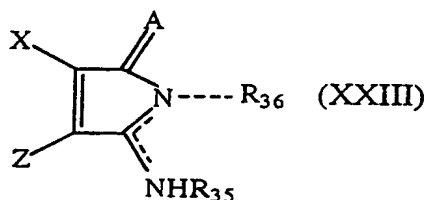
hydroxyalkyle,

R_{31} et R_{32} , R_{31} et R_{33} ou R_{33} et R_{34} peuvent former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, substitué ou non;

5 ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que les dérivés de la di-imino-isoindoline ou de 3-amino-isoindolone correspondent à la formule (XXIII) suivante:

10



15

dans laquelle :

R_{35} et R_{36} , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, mono ou polyhydroxyalkyle, alkylhydroxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, (di-hydroxy)alkylaminoalkyle, ou un groupement alkyle $NR'R''$, avec R' et R'' désignant alkyle ou pouvant former conjointement avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons,

A désigne un atome d'oxygène ou NH,

25 X et Z forment ensemble un cycle aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, substitué ou non ;

ou aux sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

4. Composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un composé à méthylène actif choisi parmi les composés définis selon la revendication 1, et au moins un composé choisi parmi un aldéhyde, une cétone, une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindoline, ledit composé étant choisi parmi les composés définis selon les revendications 1, dans un milieu approprié pour la teinture,

35

permettant d'obtenir, sans agent oxydant, une teinture desdites fibres kératiniques.

5 5. Composition de teinture selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la quinone, le dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindoline est choisi parmi les composés définis selon les revendications 2 et 3.

6. Composition de teinture selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 2 et 11.

10 7. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le composé à méthylène actif est présent dans une concentration allant de 0,1 à 10 % et de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisée par le fait que le composé choisi parmi un aldéhyde, une cétone, une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindoline est présent dans une concentration allant de 0,1 à 10 % et de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques choisis parmi les alcools, les glycols et les éthers de glycol, dans des proportions comprises entre 0,5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 10. Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites fibres un composant (A) constitué d'une composition renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé à méthylène actif tel que défini dans la revendication 1 et au moins un composant (B) constitué d'une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé choisi parmi un aldehyde, une cétone, une quinone et un dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindoline tel que défini dans la revendications 1 de façon à permettre le

30

35

développement d'une teinture avec lesdites fibres kératiniques.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la quinone et le dérivé de la di-imino-isoindoline ou de la 3-amino-isoindolone est choisi parmi les composés selon l'une
5 quelconque des revendications 2 ou 3.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 ou 9, caractérisé par le fait qu'il consiste à mélanger les composants (A) et (B) juste avant emploi, à appliquer immédiatement la composition résultante sur les fibres kératiniques et à laisser agir pendant 1 à
10 60 minutes et préférentiellement pendant 1 à 30 minutes ; les fibres kératiniques étant ensuite rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau, puis séchées.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres
15 kératiniques le composant (A), suivie ou précédée de l'application sur lesdites fibres du composant (B), à laisser agir chaque composant pendant 1 à 60 minutes et préférentiellement pendant 1 à 30 minutes, à procéder éventuellement au rinçage à l'eau entre chaque application; les fibres kératiniques étant ensuite rincées, lavées au shampooing,
20 rincées à nouveau, puis séchées.

14. Agent de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte les composants (A) et (B) tels que définis dans les revendications 10 à 13, sous forme séparée; les composants
25 (A) et (B) étant destinés à être, soit mélangés tout juste avant emploi, soit appliqués de façon successive sur les fibres à traiter.

15. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit de teinture", caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments dont un renferme le composant (A) tel que défini dans la revendication
30 10, et le second renferme le composant (B) tel que défini dans la revendication 10 ou 11.

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé par le fait que le composant (A) et/ou le composant (B) se présente(nt) sous forme de composition anhydre et qu'il comporte un troisième
35 compartiment contenant un milieu aqueux cosmétiquement acceptable

approprié pour la teinture destiné à être mélangé avant emploi dans l'un ou les deux premiers compartiments renfermant chaque composant (A) ou (B).

5

10

15

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B97/4691QT	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 03245	Date du dépôt international (jour/mois/année) 22/12/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 23/12/1998
Déposant L'OREAL et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 4 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☒ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☒ Les revendications n^{os} – se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
Voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210

3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prétaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Les revendications 1-16 présentes ont trait à une très grande variété de composés/produits/dispositifs/méthodes. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces composés/produits/dispositifs/méthodes revendiqué(e)s. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée à l'idée fondamentale de la demande et les composés mentionnés dans les exemples de la description.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

T/FR 99/03245

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 873 745 A (HENKEL) 28 octobre 1998 (1998-10-28) revendications 1-3 page 6, ligne 6 page 9, ligne 18-35	1, 2, 4-16
X	DE 43 14 317 A (HENKEL) 3 novembre 1994 (1994-11-03) revendications 1, 5, 15 page 5, ligne 46-60	1, 4-16
X	EP 0 847 749 A (L'OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17) revendications 1-15 page 5, ligne 52 -page 6, ligne 20	1, 3-16

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP/FR 99/03245

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 873745	A	28-10-1998	DE 19717222 A	29-10-1998
DE 4314317	A	03-11-1994	AT 154509 T	15-07-1997
			DE 59403193 D	24-07-1997
			DK 695162 T	26-01-1998
			WO 9424988 A	10-11-1994
			EP 0695162 A	07-02-1996
			ES 2105707 T	16-10-1997
			GR 3024067 T	31-10-1997
			JP 8509478 T	08-10-1996
			US 5616150 A	01-04-1997
EP 847749	A	17-06-1998	FR 2757053 A	19-06-1998
			CA 2222363 A	12-06-1998
			DE 69700871 D	05-01-2000
			DE 69700871 T	16-03-2000
			JP 2996635 B	11-01-2000
			JP 10175831 A	30-06-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)